

無機ジンク塗装システムの 評価試験法の研究開発

成果報告書

研究期間：2013年9月1日～2015年3月31日



2015年3月

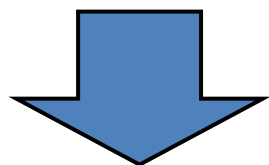
目次

P4	背景
P5	有機エポキシ系と無機ジンク系の防食機構
P6	無機ジンク塗料のメリット
P7	目標
P8～P9	無機ジンク塗料にPSPC認証試験を適用する場合の問題点
P10～P11	亜鉛溶出試験
P12	条件1&2の試験結果
P13	条件3&4の試験結果
P14	連続浸漬と乾湿交互浸漬の比較(条件1～4)
P15	条件5,6の試験結果
P16	条件7&8の試験結果
P17	連続浸漬と乾湿交互浸漬の比較(条件5～8)
P18～P19	亜鉛溶出量からの必要膜厚計算
P20	模擬ブロックによる性能試験
P21	模擬ブロックの亜鉛溶出量(トータル期間:669日)
P22～P24	模擬ブロックの試験終了後の外観
P25	模擬ブロックの性能試験のまとめ
P26～P27	無機ジンク塗装システムの防食性能評価
P28～P36	防食性能評価試験
P37	防食性能評価まとめ
P38	PSPC認証試験の結果
P39～P46	無機ジンク塗装システムの評価法

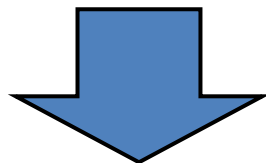
P47	無機ジンク塗装システムのバラスト水処理剤に対する防食性に関する調査研究
P48	背景
P49	調査研究の概要
P50	無塗装及びIZ塗装試験片のオゾン暴露試験
P51	(1)オゾンの電気防食への影響評価
P52~P54	(2)防食メカニズムの解明
P55~58	電気化学的パラメータのオゾン濃度依存性
P59	まとめ
P60	本研究開発のまとめ

背景

IMOの塗装基準 (PSPC)は500GT以上の全ての船種を対象としてそのバラスタンクの塗装にエポキシ樹脂塗料を使用することを基本とした要件を課している。

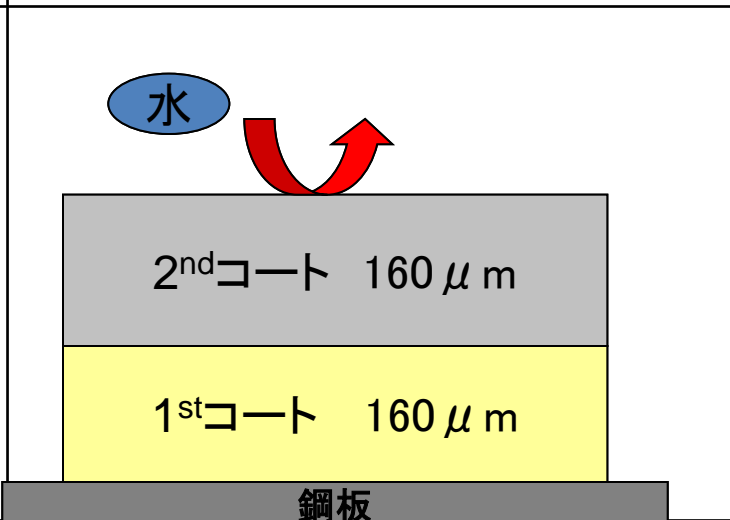
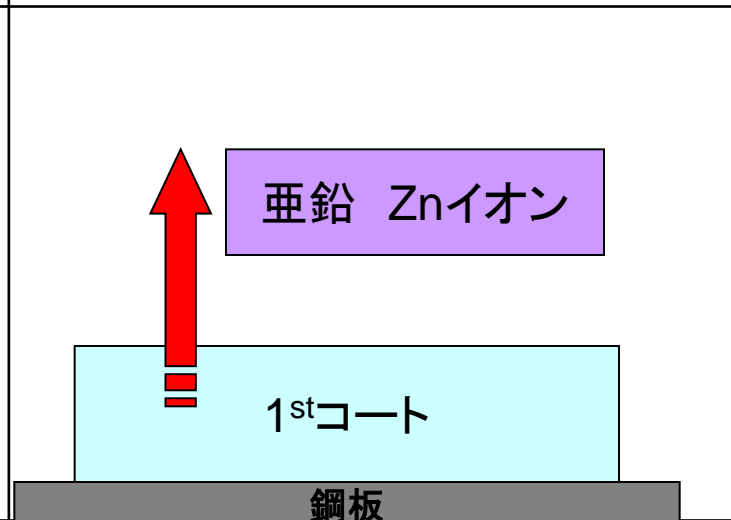


代替塗装システムについてもPSPCの基準を満足すればこれを認めることとし、**エポキシ系塗装システム以外**の塗装システムの採用に道を残している。



代替塗装システムとして亜鉛末を塗膜中に含有し電気防食により鋼板を防食する無機ジンク塗料がある。

有機エポキシ系と無機ジンク系の防食機構

塗料系	有機エポキシ系	無機ジンク系
塗膜		
防食機構	塗膜と鋼板の遮断(バリアー)効果	亜鉛による犠牲防食効果
特徴	2回塗り、DFT320 μm	膜厚より亜鉛量が重要
評価基準	塗膜状態、付着強度等	新規に評価基準が必要

無機ジンク塗料のメリット

・優れた防食機能

亜鉛の犠牲防食作用により、塗膜にスクラッチなどが生じても、その場所から孔食が生じる可能性が少なく、自己修復効果がある。

また、エポキシ系では腐食が発生しやすいエッジ部においても腐食が発生しにくい。

・低コスト

過度の膜厚を必要としない為、工程が2回塗りから1回塗りに変更でき、さらに電気防食性による自己修復効果により補修作業が軽減でき、コスト削減メリットがある。

目標

無機ジンク塗料は、これまでの研究により、現行のエポキシシステムを対象とした評価基準でPull-Off試験とカソード防食試験に適合できない。

そのため、その性能を担保するために新規の評価基準、評価試験を策定する必要がある。

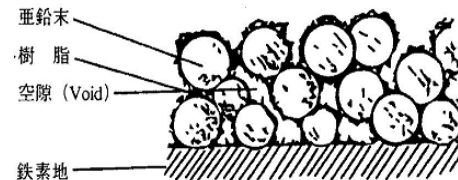
本研究では、これまで研究された亜鉛溶出量試験から無機ジンク塗料の塗膜寿命を検討し、さらにバラストタンクで使用されているエポキシ塗料と各防食試験で比較を行い、エポキシ仕様の代替となる**無機ジンク認証試験法案を作成**する。

更に、バラスト水処理剤(特に、オゾン)に対する防食性が懸念されるため、その耐防食性を明らかにする。

無機ジンク塗料にPSPC認証試験を適用する場合の 問題点①

○ 付着力の基準

- エポキシ塗料のような遮断効果により防食する塗料
付着力と防食性能に相関があり、ある程度の付着力が求められる。
- 無機ジンク塗料
金属の亜鉛末を無機のシリケート樹脂でつなぎとめるような構造をしている。このため、凝集力が高くなりづらい。



社団法人 日本塗料工業会「重防食塗料ガイドライン」より引用

○ アノード消費量に対する基準

- エポキシ塗料のような遮断効果により防食する塗料
 - ・遮断効果(大きな塗膜の電気抵抗)により防食を行うため、アノードの消費量は小さいほどよい。
- 無機ジンク塗料
 - ・塗膜中の亜鉛末で防食を行うため、塗膜組織は空隙が多い構造。
 - ・膜中の亜鉛と犠牲陽極として試験板に取り付けられる亜鉛の組成によって塗膜中の亜鉛かアノードの亜鉛のどちらかが消費する。
 - ・このため、アノードの方が電位的に卑の場合、アノードの消費量が大きくなる。
 - ・また、電気防食を行うため導電性があるのでピンホールテスターによる計測には向かない

無機ジンク塗料にPSPC認証試験を適用する場合の 問題点②

○6か月の試験期間防食できても

○ 無機ジンク塗料

- ・塗膜中の亜鉛による電気防食の効果で防食
 - ・亜鉛がアノードとして作用する → 塗膜中の亜鉛が消費される。
 - ・6か月間の試験で防食効果を確認しても、PSPCのターゲットライフ15年間の防食ができるかどうか疑問
- ・少なくとも15年分の亜鉛末が塗膜中に含まれているかどうか評価する必要がある。

防食に必要な塗膜中の亜鉛量を評価し、PSPCで求められる塗装寿命15年間防食できる亜鉛末が塗膜中に含有されているか評価する手法の開発が必要。

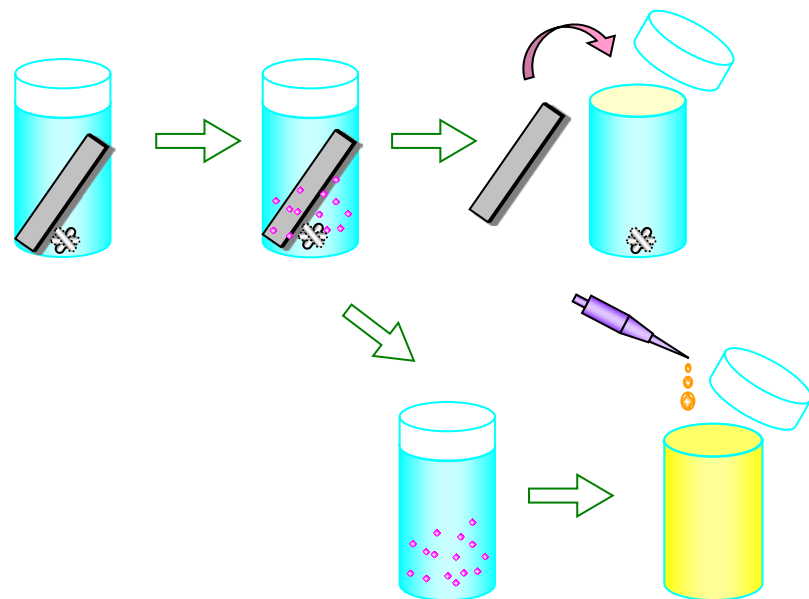
亜鉛溶出試験

目的

これまでの研究で海水浸漬中に塗膜から溶出する亜鉛量を測定して塗膜寿命が推定できることが確認されている。本研究では、実際のバラストタンク的环境を想定して、温度や乾湿交互による影響を試験して15年相当の必要膜厚を算出する。

試験方法

- 1) 人工海水(1L)に試験板を攪拌浸漬する。
- 2) 一定期間毎に、新たに調製した人工海水を入れた別の容器に試験板を移す。
- 3) 採取した人工海水に濃硝酸1mlを添加し、ICPにより溶出した亜鉛の濃度を測定する。



亜鉛溶出試験

試験条件

基材:ブラスト処理鋼板(鋼材:SS400表面処理:Sa2 1/2)

サイズ:150mm×70mm×2.3mm

塗装面積:20cm²(40mm×50mm)

供試塗料:無機ジンク塗料、有機ジンク塗料

膜厚:100, 150, 200 μm

人工海水:1L(アクアマリン/八洲薬品(株)、pH8.2)

温度:23°C、30°C

攪拌速度:中速

海水交換:2週間毎

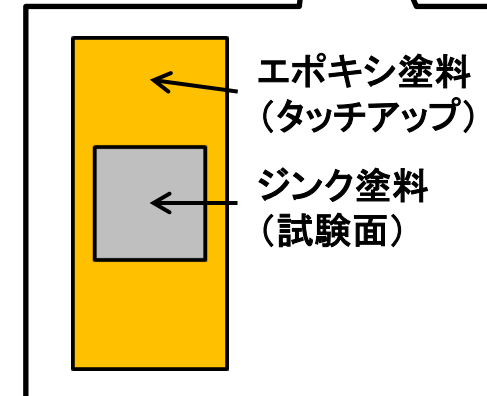
浸漬:連続、乾湿交互

期間:48週



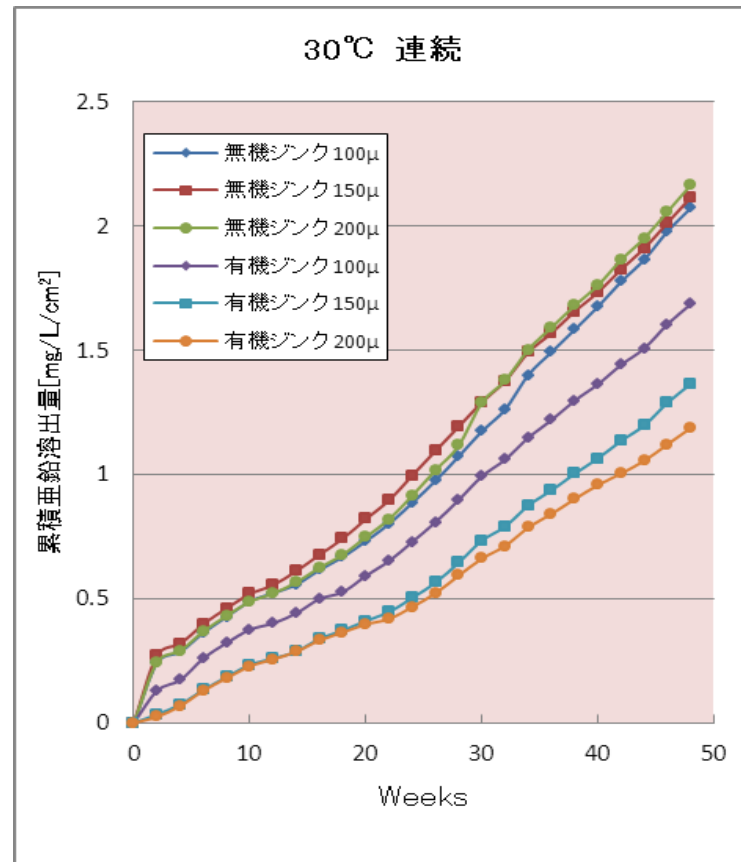
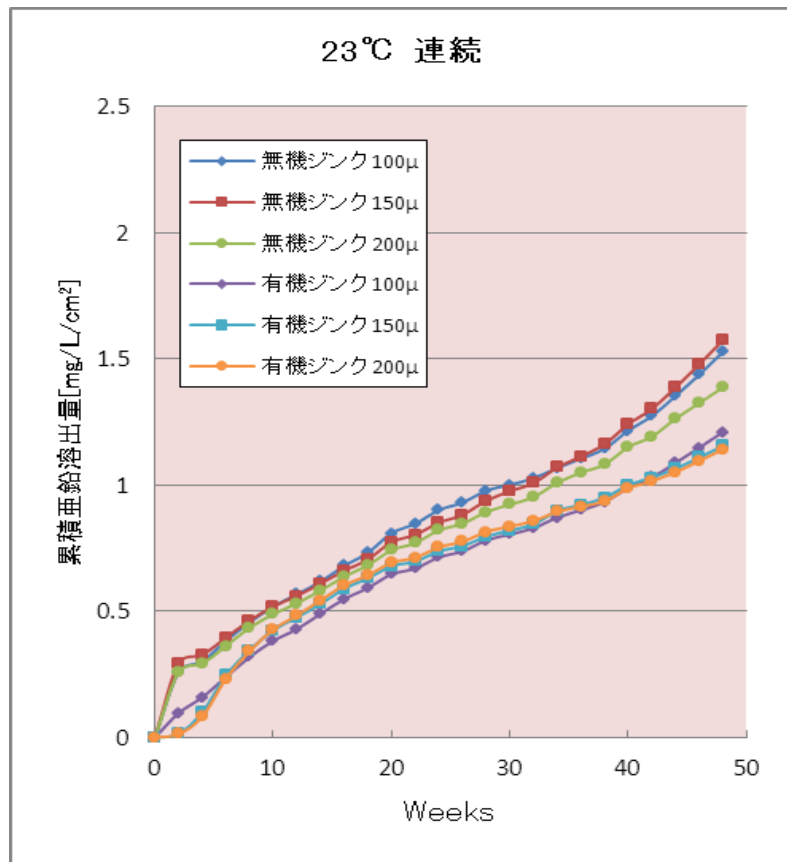
試験条件

No.	温度	試験面方向	浸漬条件
条件1	23°C	上向き	連続浸漬
条件2	30°C	上向き	連続浸漬
条件3	23°C	上向き	浸漬2週間、乾燥2週間の繰り返し
条件4	30°C	上向き	浸漬2週間、乾燥2週間の繰り返し
条件5	23°C	下向き	連続浸漬
条件6	30°C	下向き	連続浸漬
条件7	23°C	下向き	浸漬2週間、乾燥2週間の繰り返し
条件8	30°C	下向き	浸漬2週間、乾燥2週間の繰り返し



条件1, 2の試験結果

浸漬期間:48週

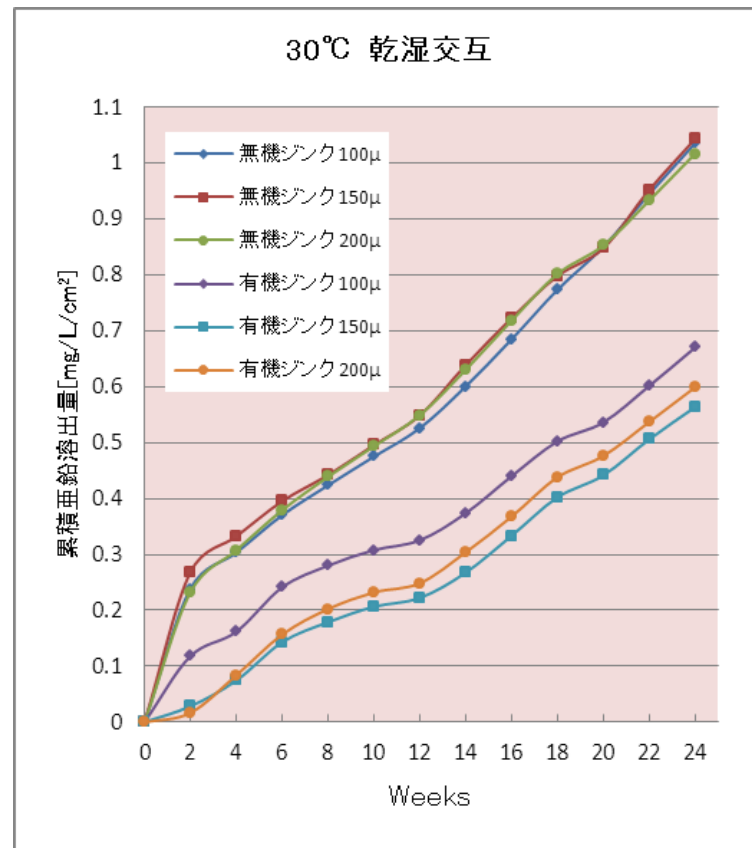
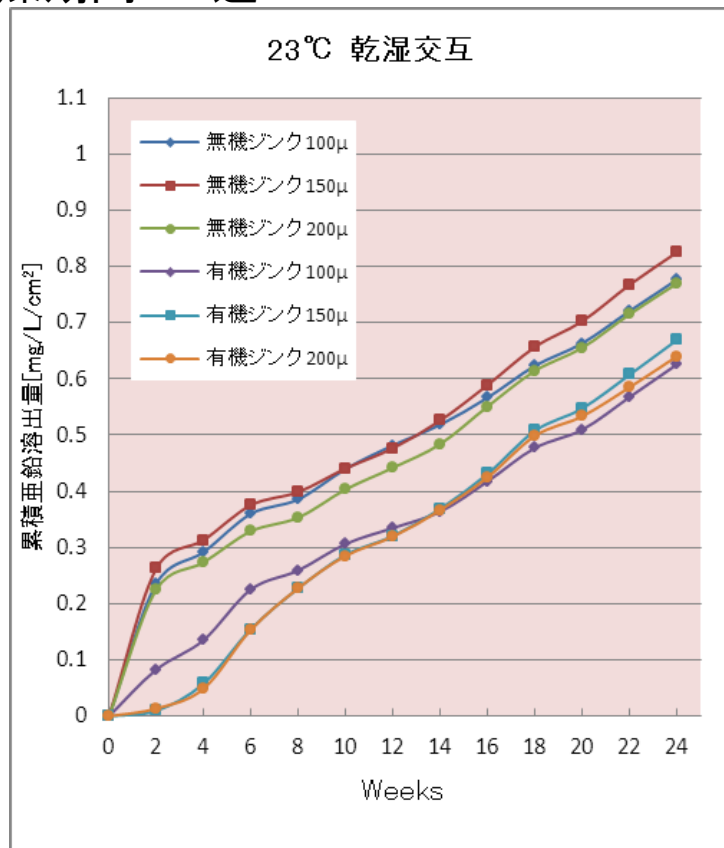


- ・無機ジंकでは直線的な挙動がみられ、膜厚による差が少ない。
- ・無機ジंकでは30°Cの方が溶出が多い。
- ・有機ジंकでは、膜厚によるバラつきが見られる。

条件3、4の試験結果

浸漬期間:24週

乾燥期間:24週

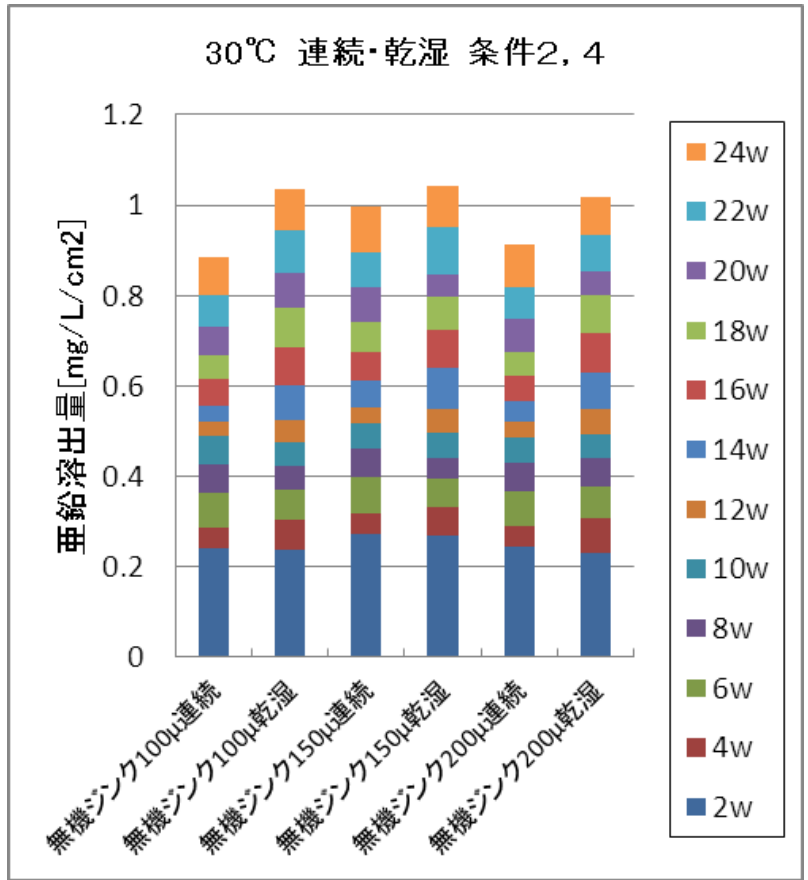
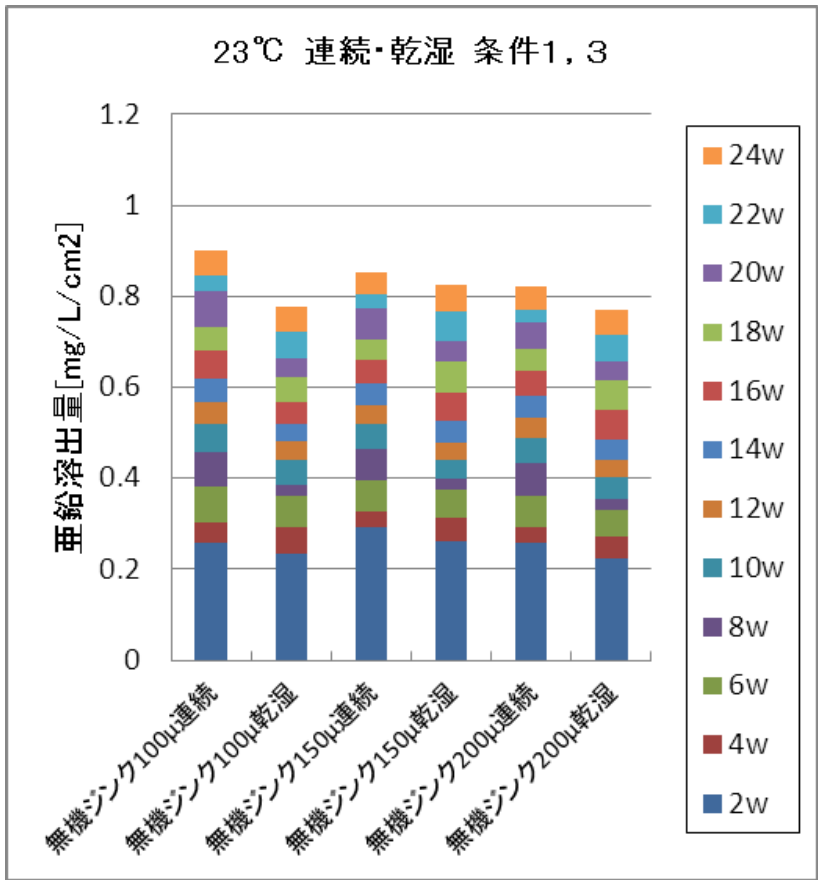


条件1, 2と同様の下記傾向が見られる。

- ・無機ジंकでは直線的な挙動がみられ、膜厚による差が少ない。
- ・無機ジंकでは30°Cの方が溶出が多い。
- ・有機ジंकでは、膜厚によるバラつきが見られる。

連続浸漬と乾湿交互浸漬の比較(条件1,2,3,4)

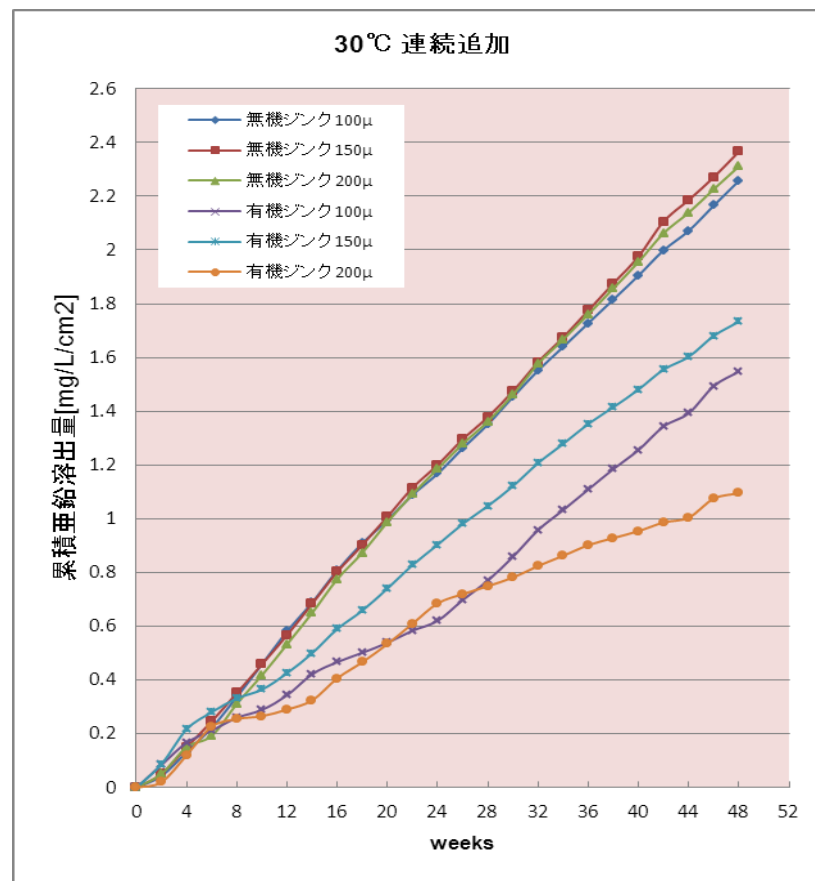
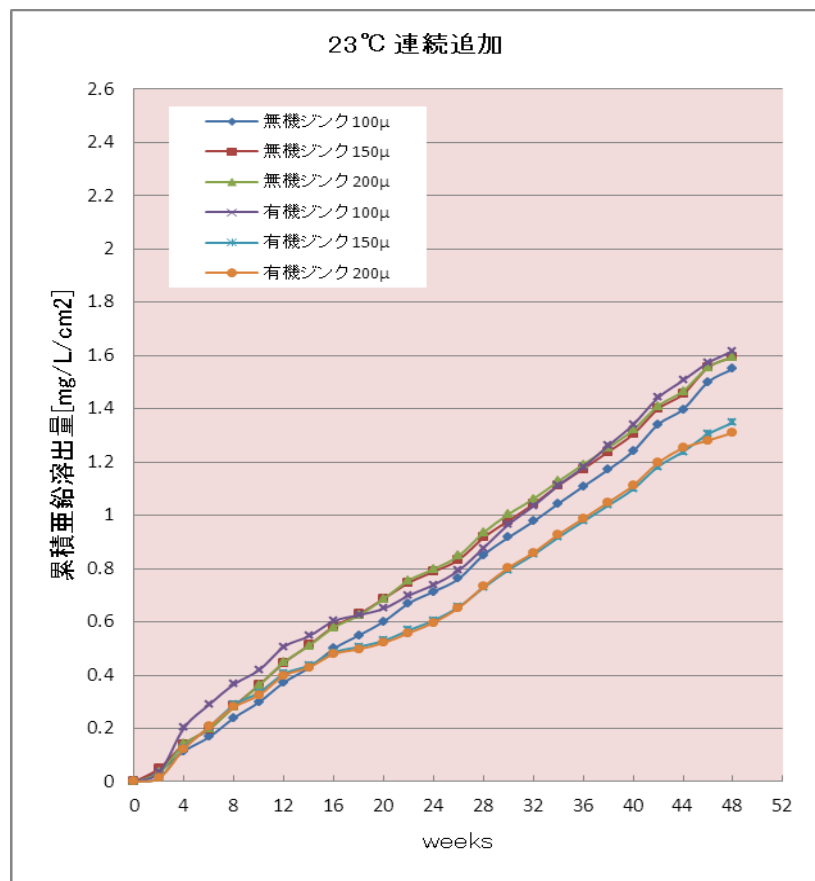
浸漬期間: 24週
塗料: 無機ジンク



・23°C、30°Cの両方において、連続浸漬と乾湿交互浸漬による亜鉛溶出量の差は少ない。

条件5, 6の試験結果

浸漬期間:48週

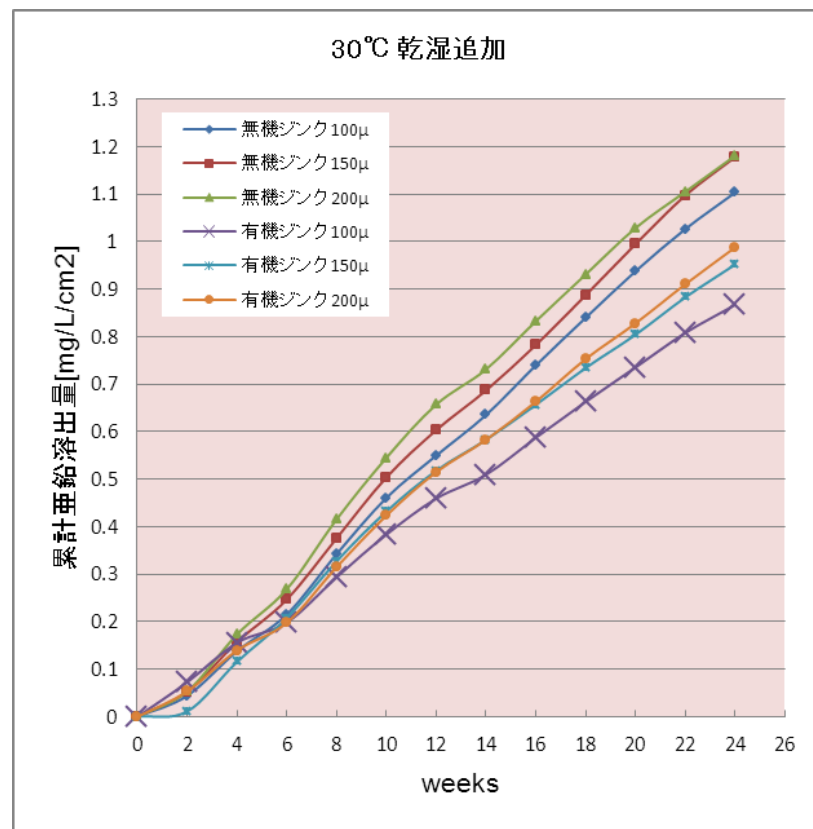
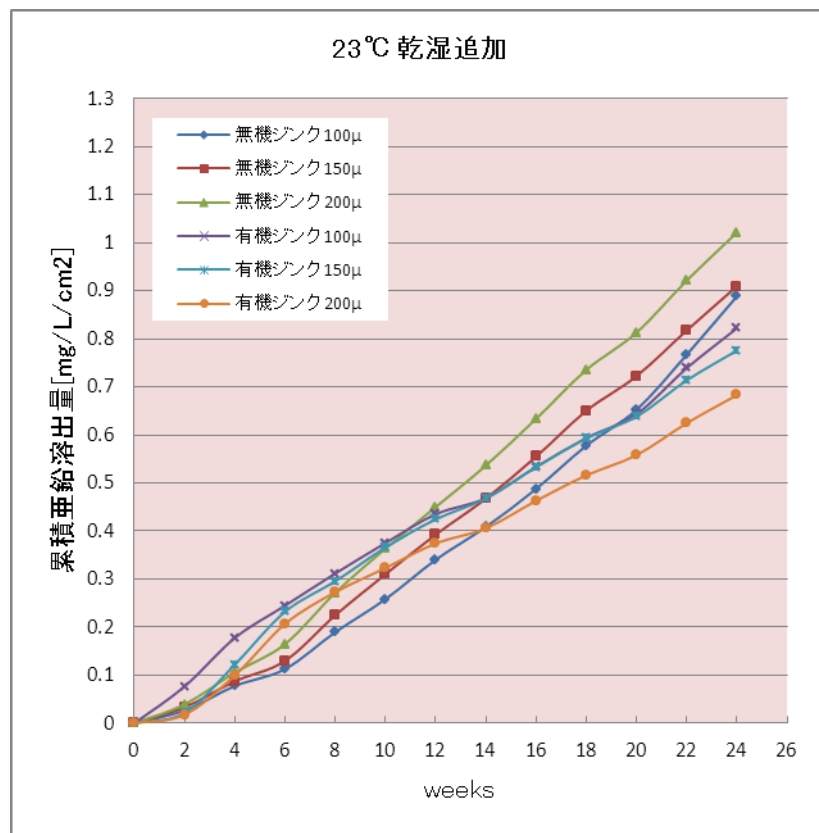


- ・無機ジंकでは直線的な挙動がみられ、膜厚による差が少ない。
- ・無機ジंकでは30°Cの方が溶出が多い。
- ・有機ジंकでは、膜厚によるバラつきが見られる。
- ・水流が当たる条件の方が、溶出量は大きい。(条件1, 2との比較)

条件7, 8の試験結果

浸漬期間: 24週

乾燥期間: 24週



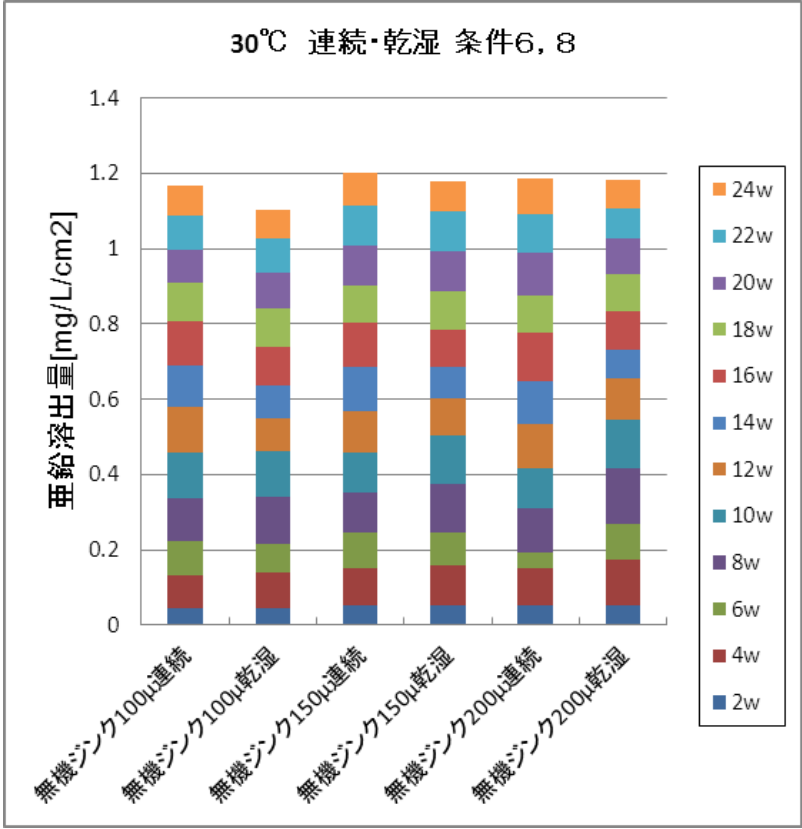
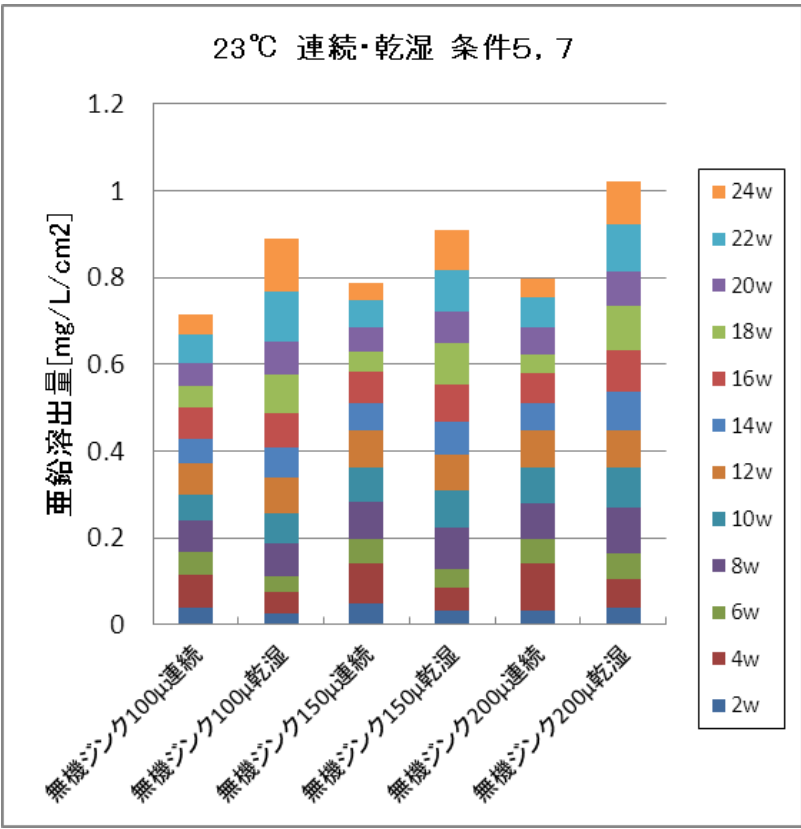
同じ乾湿交互の条件3, 4と比較すると水流が直接当たるため溶出量が多い。

下記の傾向は他の条件と同じであった。

- ・無機ジंकでは直線的な挙動がみられ、膜厚による差が少ない。
- ・無機ジंकでは30°Cの方が溶出が多い。
- ・有機ジंकでは、膜厚によるバラつきが見られる。

連続浸漬と乾湿交互浸漬の比較(条件5,6,7,8)

浸漬期間: 24週
塗料: 無機ジンク



- 23°Cの条件で乾湿交互の亜鉛溶出量がやや多い傾向である。
- 30°Cでは浸漬条件による溶出量の差は少ない。

亜鉛溶出量からの必要膜厚計算

- ・2週間毎に計測した消費亜鉛量から累計亜鉛消費量をプロット
- ・グラフの傾きから1週間の亜鉛溶出量を算出
- ・1週間当たりの溶出量に期待される耐用期間を乗ずることにより、目標とする耐用期間中に必要とされる含有亜鉛量が算出

無機ジンク(100 μm / 23°C / 連続浸漬)のグラフデータより、直線傾向となった2週目以降の近似曲線の傾きより、15年相当としての亜鉛量を算出すると以下となった。

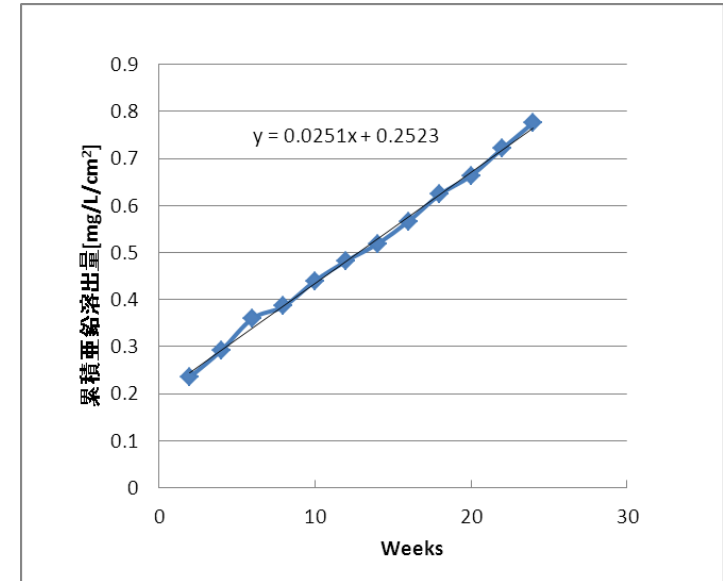
原点を除いたグラフの傾きより、1週間分の亜鉛溶出量を $0.0251\text{mg}/\text{cm}^2 = 0.251\text{g}/\text{m}^2$ とする。

$$\text{1年間の必要亜鉛量} : 0.251\text{g}/\text{m}^2 \times 52\text{週} = 13.052\text{g}/\text{m}^2$$

$$\text{15年間の必要亜鉛量} : 13.052\text{g}/\text{m}^2 \times 15\text{年} = 195.78\text{g}/\text{m}^2$$

無機ジンクの乾燥塗膜150 μm に含まれる亜鉛末量は、約620 g/m^2 なので、15年間で消費される亜鉛量に相当する膜厚は、47.4 μm となる。
塗膜内の空隙率を30%として算出して、安全係数を1.2として算出すると74 μm となった。

$$\begin{aligned} \text{必要設定膜厚} &= (\text{15年間の必要膜厚}) \times (1 + 0.3) \times 1.2 \\ &= 47.4\mu\text{m} \times 1.3 \times 1.2 = \mathbf{74\mu\text{m}} \end{aligned}$$



15年相当の必要膜厚試算結果

塗料: 無機ジンク

算出方法: 安全係数1.2

必要設定膜厚[μm]

No.	温度	試験面方向	浸漬条件	無機ジンク100 μ	無機ジンク150 μ	無機ジンク200 μ
条件1	23 $^{\circ}\text{C}$	上向き	連続浸漬	74	76	68
条件2	30 $^{\circ}\text{C}$	上向き	連続浸漬	119	120	127
条件3	23 $^{\circ}\text{C}$	上向き	浸漬2週間、乾燥2週間の繰り返し	70	74	72
条件4	30 $^{\circ}\text{C}$	上向き	浸漬2週間、乾燥2週間の繰り返し	105	102	104
条件5	23 $^{\circ}\text{C}$	下向き	連続浸漬	94	96	97
条件6	30 $^{\circ}\text{C}$	下向き	連続浸漬	142	149	148
条件7	23 $^{\circ}\text{C}$	下向き	浸漬2週間、乾燥2週間の繰り返し	106	113	127
条件8	30 $^{\circ}\text{C}$	下向き	浸漬2週間、乾燥2週間の繰り返し	141	149	152

・無機ジンクの必要膜厚算出結果から、条件6と条件8が厳しく、**約140~150 μm** 近くの膜厚が必要という結果となった。

亜鉛溶出試験まとめ

- ・塗膜から人工海水に溶出した亜鉛濃度を測定し、再現性のある結果を得た。
- ・2週間毎に計測した消費亜鉛量から累計亜鉛消費量をプロットし、そのグラフの傾きから1週間の亜鉛溶出量を算出。1週間当たりの溶出量に期待される耐用期間を乗ずることにより、目標とする耐用期間中に必要とされる含有亜鉛量が算出できることがわかった。

模擬ブロックによる性能試験

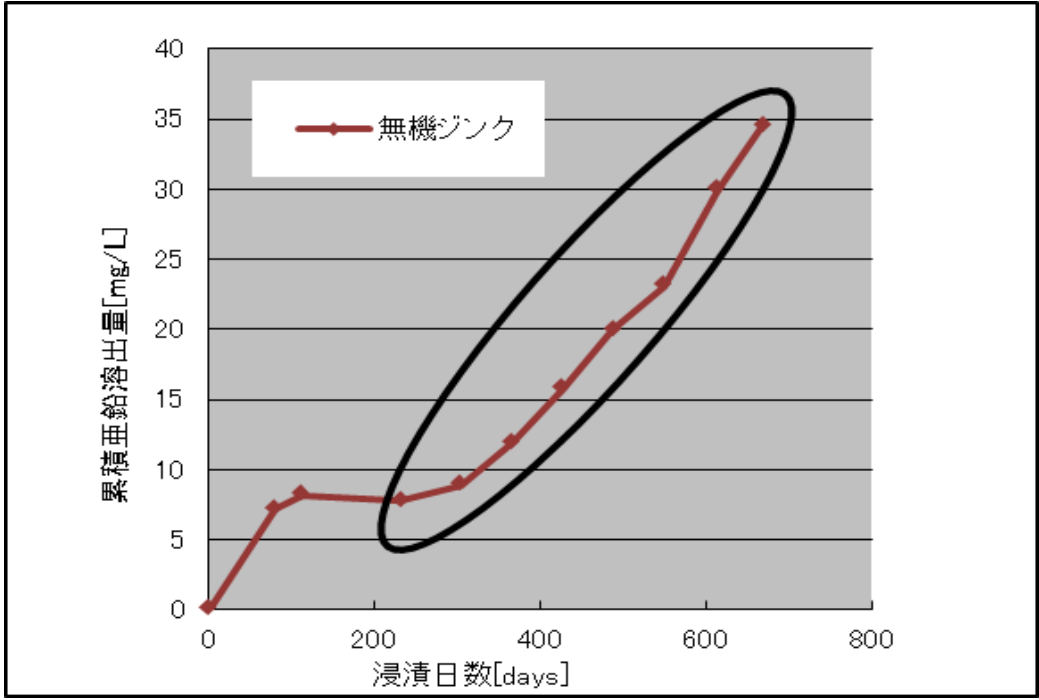
2012年度までの研究で無機ジंकを塗装した実スケールの模擬ブロックにおいて、一定期間の注水と排水を繰り返して、亜鉛溶出量を測定し、経時でのブロック内部の塗膜の状況を調査した。

採水スケジュール

	排水(採水)	注水	調査
前年度研究	-	2013/2/6	-
第1回	2013/7/5	2013/7/9	2013/7/5
第2回	2013/9/19	2013/10/4	-
第3回	2013/12/6	2013/12/20	-
第4回	2014/2/17	2014/3/4	2014/2/18
第5回	2014/5/2	2014/5/16	-
第6回	2014/7/16	2014/8/4	2014/7/18
第7回	2014/10/7	2014/10/21	-
第8回	2014/12/15		2015/1/8



模擬ブロックの亜鉛溶出量（トータル期間:669日）

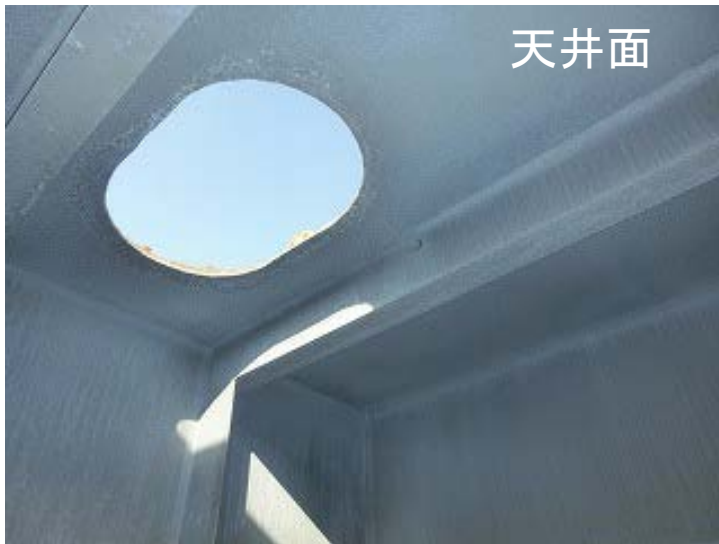


・累積亜鉛溶出量[mg/L]は2013年7月から2ヶ月ごとの採水で直線的な傾向が見られた。

無機ジंक	模擬タンク	亜鉛溶出試験 (条件8 30°C/乾湿150μ)
海水入替	注水2ヶ月/乾燥2週間	注水2週間/乾燥2週間
1週間当たりの亜鉛溶出量[g/m ²]	0.0957	0.506
15年間の必要亜鉛量[g/m ²]	74.6	394.7
15年間の必要設定膜厚[μm]	28.2	149.0

模擬タンクは海水の入れ替え期間が長いいため亜鉛溶出試験よりも算出必要膜厚は少なくなった 21

模擬ブロックの試験終了後の外観(その1)



模擬ブロックの試験終了後の外観(その2)



模擬ブロックの試験終了後の外観(その3)



エポキシ系では発錆びしやすいエッジ部は、犠牲防食効果により防食良好



付着性は良好



前回、部分剥離していた部分は発錆びなし

模擬ブロックの性能試験のまとめ (浸漬期間:669日間)

無機ジンの特徴

- ・実スケールのブロック内において、非没水部、没水部、喫水部すべて良好であった。
- ・エポキシ系で腐食しやすい非没水部の天井面でも電気防食効果により防食性が良好であった。
- ・発錆しやすいエッジ部においても発錆は見られなかった。
- ・約2年間の浸漬後でも塗膜物性が保たれていることが確認された。

無機ジンク塗装システムの防食性能評価

以下の各種試験を実施しエポキシシステム(PSPC認証品)と性能を比較評価した。

- ☆複合サイクル試験(ISO11997-1準拠)
- ☆塩水噴霧試験(ISO9227)
- ☆高温高湿試験(ISO6270-1)
- ☆40°C人工海水浸漬試験
- ☆耐亜鉛電防試験
- ☆陰極剥離試験(ISO15711)
- ☆温度差試験
- ☆冷熱繰り返し試験

防食性試験の供試塗料サンプル

	①	②	③	④
品名	無機ジンク	有機ジンク	エポキシ系A	エポキシ系B
備考	溶剤型厚膜 無機ジンク	湿気硬化型 ジンク	PSPC合格	柔軟性タイプ°
ブラスト板	IZ①B100 IZ①B150 IZ①B200	IZ②B100 IZ②B150 IZ②B200	IZ③B320	IZ④B320
ショッププライマー 板	IZ①S100 IZ①S150 IZ①S200	IZ②S100 IZ②S150 IZ②S200	IZ③S320	IZ④B320

複合サイクル試験 (ISO 11997-1準拠)

500サイクル終了

	① 無機ジンク	② 有機ジンク	③ エポキシ系A	④ エポキシ系B
一般部	白錆	白錆	異常なし	異常なし
カット部	異常なし	膨れ9mm	膨れ15mm以上	膨れ15mm以上
付着強度Mpa	2.04	7.68	7.89	9.96
破壊状態	ジンク層内破壊40% ジンクと接着剤界面60%	ジンク層内破壊30% ジンクと接着剤界面70%	エポキシ層内破壊30% エポキシと接着剤界面70%	エポキシ層内破壊30% エポキシと接着剤界面70%
クロスカット	2	0	1	0
	 <p>IZ①B150</p>	 <p>IZ②B150</p>	 <p>IZ③B320</p>	 <p>IZ④B320</p>

塩水噴霧試験 (ISO 9227)

4000hr終了

	① 無機ジンク	② 有機ジンク	③ エポキシ系A	④ エポキシ系B
一般部	白錆	白錆	異常なし	異常なし
カット部	異常なし	膨れ4mm	膨れ5mm	膨れ6mm
付着強度Mpa	1.02	4.18	8.88	8.22
破壊状態	ジンク層内破壊10% ジンクと接着剤界面90%	ジンクと接着剤界面 100%	エポキシ層内破壊30% エポキシと接着剤界面70%	エポキシ層内破壊80% エポキシと接着剤界面20%
クロスカット	2	0	0	0
	 <p>IZ(1)B150</p>	 <p>IZ(2)B150</p>	 <p>IZ(3)B320</p>	 <p>IZ(4)B320</p>





高温高湿試験 (ISO 6270-1)

5000hr終了

	① 無機ジンク	② 有機ジンク	③ エポキシ系A	④ エポキシ系B
一般部	白錆	異常なし	異常なし	異常なし
カット部	異常なし	異常なし	異常なし	膨れ11mm
付着強度Mpa	1.98	10.74	7.78	6.47
破壊状態	ジンク層内破壊30% ジンクと接着剤界面70%	ジンクと接着剤界面 100%	エポキシ層内破壊80% エポキシと接着剤界面20%	エポキシ層内破壊80% エポキシと接着剤界面20% 黒さび
クロスカット	2	0	1	1
	 <p>IZ①B150</p>	 <p>IZ②B150</p>	 <p>IZ③B320</p>	 <p>IZ④B320</p>



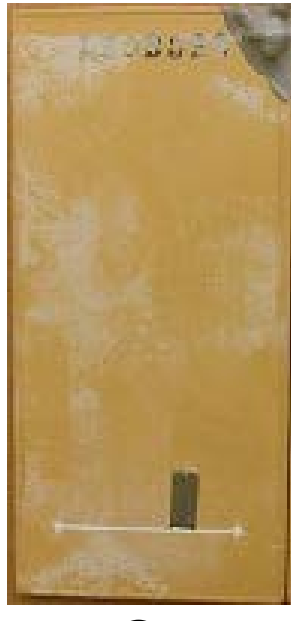

40°C人工海水浸漬試験

6ヵ月終了

	① 無機ジンク	② 有機ジンク	③ エポキシ系A	④ エポキシ系B
非没水部	異常なし	小膨れ	異常なし	異常なし
没水部	白錆	異常なし	異常なし	異常なし
カット部	異常なし	異常なし	膨れ6mm	膨れ8mm
クロスカット非没水	3	0	1	0
クロスカット境界	2	2	1	0
クロスカット没水	2	0	1	0
				
	IZ①B150	IZ②B150	IZ③B320	IZ④B320

耐亜鉛電防試験

6ヶ月終了

	① 無機ジンク	② 有機ジンク	③ エポキシ系A	④ エポキシ系B
没水一般部	白色析出物	白色析出物	異常なし	異常なし
カット部	異常なし	膨れ2mm	膨れ14mm	膨れ17mm
電極消耗	多い	多い	少ない	少ない
クロスカット	2	1	1	0
				
	IZ①B150	IZ②B150	IZ③B320	IZ④B320

陰極剥離試験(6ヶ月終了)

浸漬液:人工海水

参照電極:Ag/AgCl

陽極:炭素電極

電位差:-1000mV

ブラスト板	① 無機ジंक	② 有機ジंक	③ エポキシ系A	④ エポキシ系B
クリープ幅mm	0mm	14mm	4mm	8mm
外観	 IZ①B150	 IZ②B150	 IZ③B320	 IZ④B320

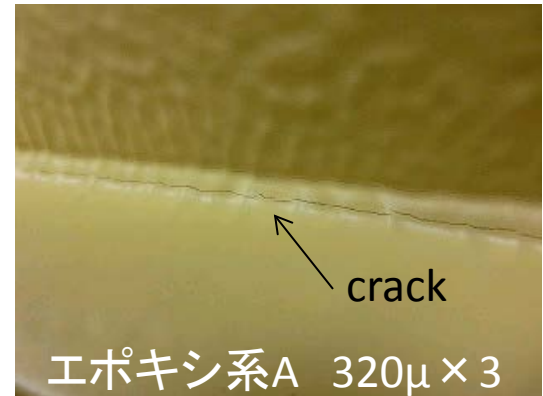
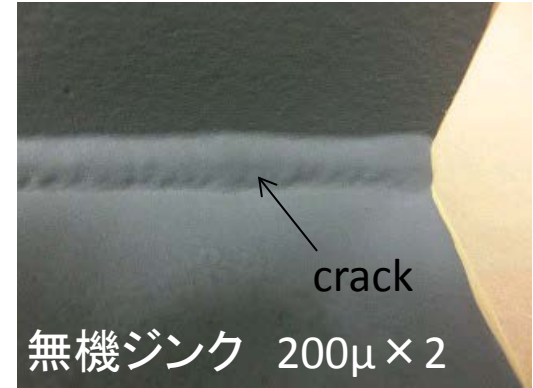
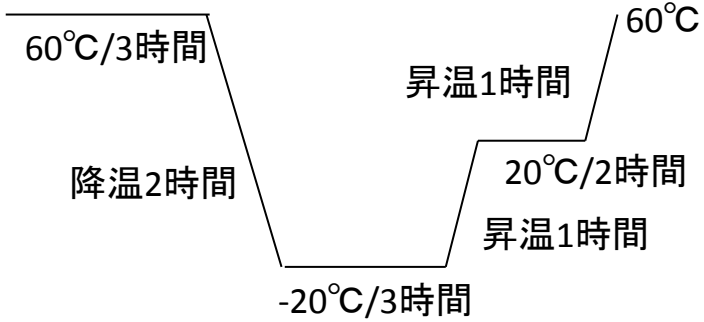
温度差試験

1ヵ月試験終了後の付着性試験

	① 無機ジンク	② 有機ジンク	③ エポキシ系A	④ エポキシ系B
付着強度Mpa	1.08	3.11	1.92	1.73
破壊状態	ジンク層内破壊 100%	素地とジンク界面 100%	素地とエポキシ 界面100%	素地とエポキシ 界面100%
クロスカット	2	3	0	4
	 <p>IZ①B150</p>	 <p>IZ②B150</p>	 <p>IZ③B320</p>	 <p>IZ④B320</p>

冷熱繰り返し試験

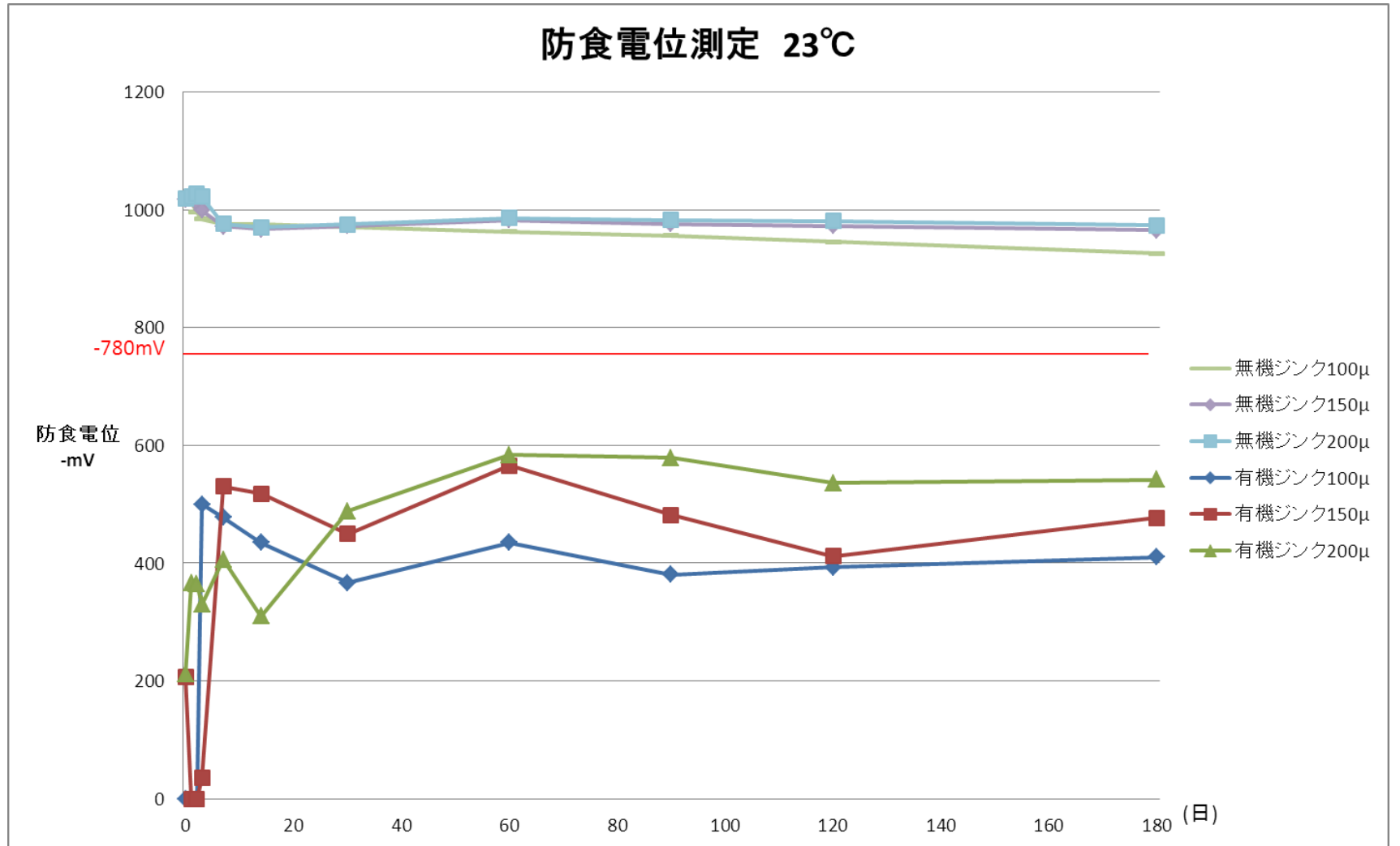
1サイクル: 12時間



		30サイクル	60サイクル	240サイクル
無機ジンク	100 μ × 2	○	○	○
	150 μ × 2	○	○	○
	200 μ × 2	○	クラック	←
有機ジンク	100 μ × 2	クラック	←	←
	150 μ × 2	クラック	←	←
	200 μ × 2	クラック	←	←
エポキシ系A	320 μ × 2	○	クラック	←拡大
	320 μ × 3	○	クラック	←拡大
エポキシ系B	320 μ × 2	○	○	○
	320 μ × 3	○	○	○

防食電位試験

無機ジंकは180日後でも-780mV以下を維持しているが、有機ジंकは初期より防食電位が-780mV以上で犠牲防食効果がないことが確認された。



防食性能評価まとめ

各種試験を実施し、無機ジンク塗装システムとエポキシシステムと比較した結果、以下の結果が得られた。

- ☆一般部の防食性はエポキシシステムと同等であった。
- ☆無機ジンク塗装システムでは、電気防食の効果により、カット部（人口傷部）からの錆・膨れの進展が抑制されていた。
- ☆冷熱サイクルによるクラック発生に関してもエポキシ同等以上の性能であった。
- ☆電防試験におけるアノードの消費量は大きい。
- ☆試験後の付着力はエポキシシステムより低い(PSPC基準値以下)。
- ☆180日後でも防食電位 -780mV 以下が維持されていた。

無機ジンク塗装システムは、エポキシシステムと同等もしくはそれ以上の防食性能をもつ

PSPC認証試験の結果

無機ジンク塗装システムの防食性能評価として、DNV-GLにおいて、PSPC認証試験を受験し以下の様な結果が得られた。

☆付着力以外の項目は、代替システムの基準を満たし、十分な防食性能を持っていることがわかった。

評価化項目	クライテリア	試験結果	評価
膨れ	No blisters	No blisters	○
錆	No rust	No rust	○
ピンホール	0	NA	○
付着力(ウェーブタンク)	> 5 or \geq 5 (Mpa)	2.2	×
付着力(連続結露)	> 5 or \geq 5 (Mpa)	1.2	×
電流密度	< 5 (mA/m ²)	2.66	○
陰極剥離	< 5 (mm)	0	○
アンダーカット	< 5(mm)	0	○
U-ber	欠陥なし	欠陥なし	○

無機ジンク塗装システムの評価法

・評価法の考え方

- 無機ジンク塗装システムの対象
 - ・塗料中に亜鉛末を含有し、電気防食作用により防食を行う塗料
 - ・防食電位計測により確認
- 防食性の評価
 - ・基本的な防食性能を、PSPC認証試験で確認。
 - ・付着力、防食電流密度、ピンホール計測は評価対象外
- 亜鉛溶出量の評価
 - ・電気防食により消費され溶出する亜鉛量を評価
 - ・単位時間当たりの亜鉛消費量を求め、耐用期間に必要な亜鉛量を算出
- 付着性の評価
 - ・電気防食作用が機能するよう鋼板と塗膜が付着していること
 - ・クロスカット試験・プルオフ試験で層間剥離を起こさない

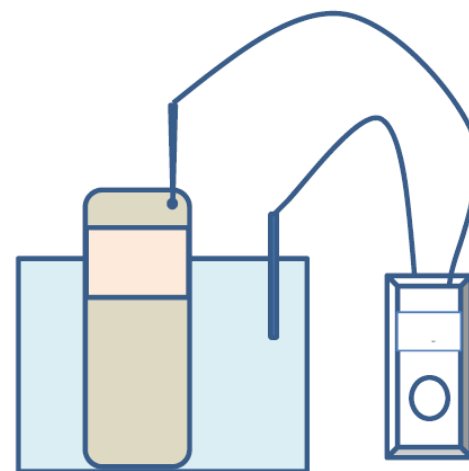
無機ジンク塗装システムの評価法

• 無機ジンク塗装システムの対象

- 塗料中に亜鉛末を含有し、電気防食作用により防食を行う塗料
- 防食電位計測により確認
- 亜鉛による電気防食が機能している
→ 防食電位が -780mV (銀-塩化銀電極)以下
- 180日間の試験を行い、試験期間中、常に -780mV 以下の電位を示すこと

参考:

- 無機ジンク塗料と同様に亜鉛末を塗料中に含有する有機ジンク塗料等は、有機塗膜によるバリアー効果を亜鉛末による電気防食効果で補完。
- 6か月の防食電位計測では、防食電位を維持できない。

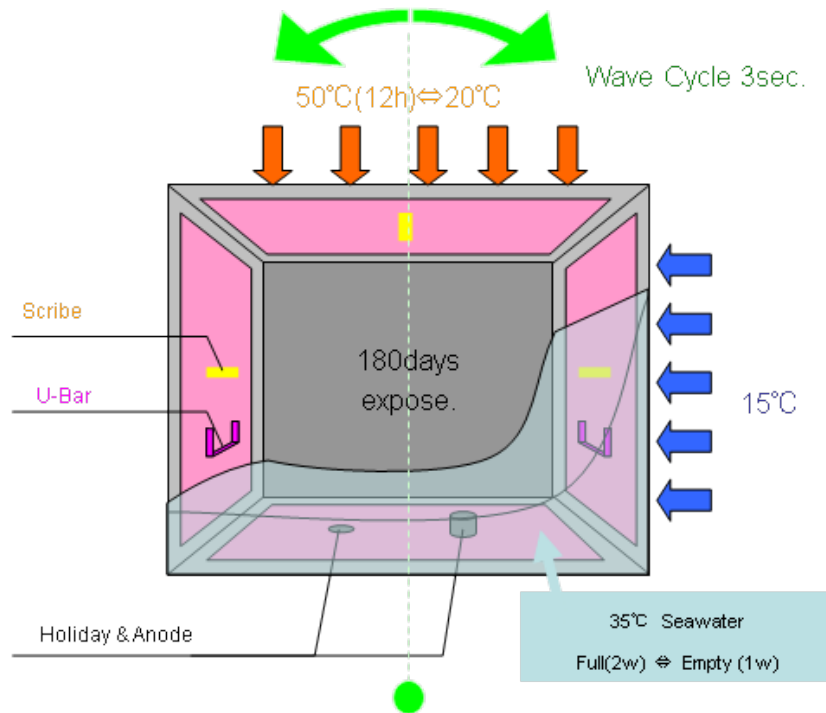


- 30°C の連続浸漬試験
- 試験期間: 180日

無機ジンク塗装システムの評価法

● 防食性能の評価

- ・基本的な防食性能を、PSPC認証試験で確認
- ・**付着力、防食電流密度、ピンホール計測は評価対象外**



ウェーブタンク試験装置

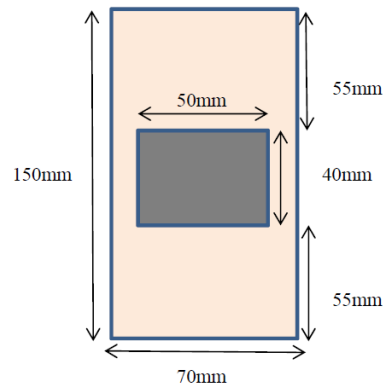
(撮影当時:海技研、現在:日本塗料検査協会)

無機ジンク塗装システムの評価法

- 亜鉛溶出量の評価

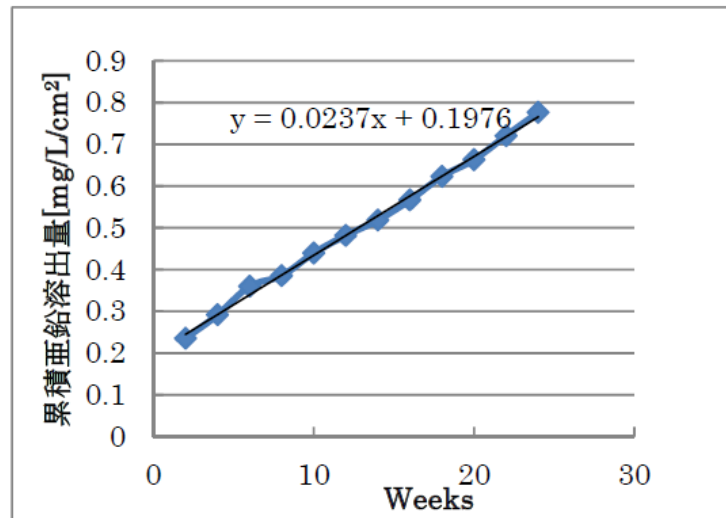
- 電気防食により消費され溶出する亜鉛量を評価
- 単位時間当たりの亜鉛溶出量を求め、耐用期間に必要な亜鉛量を算出

- 30°Cの連続浸漬試験
- スターラーにより試験容器内を常時攪拌
- 2週間おきに電気防食作用により人工海水中に溶出した亜鉛量を計測



無機ジンク塗装システムの評価法

- 塗膜耐用年数の評価(亜鉛溶出量の評価)
 - ・2週間おきに計測した消費亜鉛量から累計亜鉛消費量をプロット
 - ・グラフの傾きから**単位時間当たりの亜鉛溶出量**を算出
 - ・単位時間当たりの溶出量に期待される耐用期間を乗ずることにより、目標とする**耐用期間中に必要とされる含有亜鉛量**が算出できる。
 - ・耐用年数(例えば15年)
15年相当の亜鉛溶出量
= 単位時間当たりの亜鉛溶出量 × 耐用期間(15年)

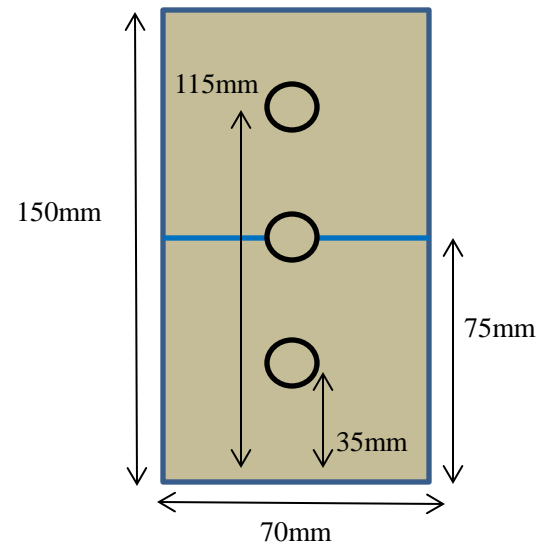


無機ジンク塗装システムの評価法

● 付着性の評価

- ・塗膜中の亜鉛末による電気防食作用が機能するよう鋼板と塗膜が付着していることが必要
- ・ただし、エポキシシステムのように高い付着力は必要ない

- ・180日間、30°Cの人工海水中の連続浸漬試験
- ・試験板は、半没水状態で試験
- ・没水環境部、水線部、気層部の3か所を評価



無機ジンク塗装システムの評価法






● 付着性の評価

- ・評価はクロスカット試験 (ISO2409) とプルオフ試験 (ISO4624) で評価

○判定基準

- ・クロスカット試験: < 2

- ・プルオフ試験:
破面観察による界面破壊が
60%以下

Classification	Description	Appearance of surface of cross-cut area from which flaking has occurred (Example for six parallel cuts)
0	The edges of the cuts are completely smooth: none of the squares of the lattice is detached.	
1	Detachment of small flakes of the coating at the intersections of the cuts. A cross-cut area not significantly greater than 5 % is affected.	
2	The coating has flaked along the edges and/or at the intersections of the cuts. A cross-cut area significantly greater than 5 %, but not significantly greater than 15 %, is affected.	
3	The coating has flaked along the edges of the cuts partly or wholly in large ribbons, and/or it has flaked partly or wholly on different parts of the squares. A cross-cut area significantly greater than 15 %, but not significantly greater than 35 %, is affected.	
4	The coating has flaked along the edges of the cuts in large ribbons and/or some squares have detached partly or wholly. A cross-cut area significantly greater than 35 %, but not significantly greater than 65 %, is affected.	
5	Any degree of flaking that cannot even be classified by classification 4.	

クロスカット試験の評価表 (ISO2409)

無機ジンク塗装システム評価試験法

- 以下の4種の試験からなる評価試験法を開発
 - ☆防食電位計測試験(対象塗料の特定)
 - ☆PSPC認証試験(基本的な防食性の確認)
(付着力、電防電流密度の基準は適用外)
 - ☆亜鉛溶出量計測試験(塗膜耐用年数の評価)
 - ☆付着性能評価

上記、評価試験法の開発により、任意の耐用年数に対する無機ジンク塗装システムの有効性を評価することが可能

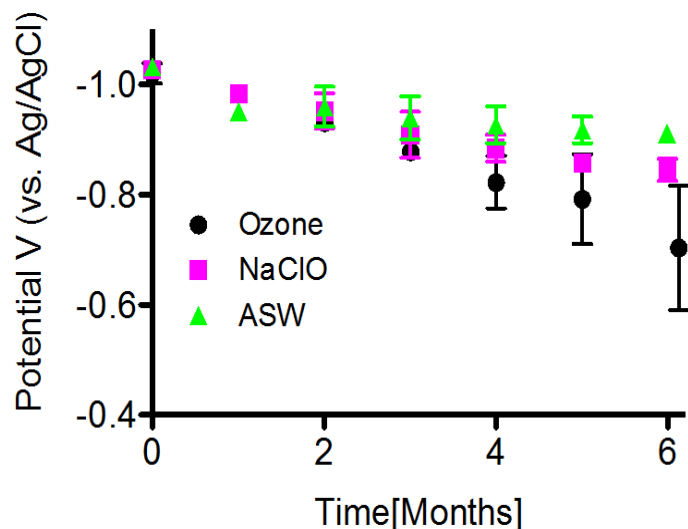
無機ジンク塗装システムのバラスト水処理剤 (オゾン)に対する防食性に関する調査研究

背景

試験条件 (GESAMP Methodology: GESAMP-BWWG18/7, MEPC63/2/10, Annex 7) (塗装厚み: 150 μ m仕様)

–浸漬期間: 6ヶ月 (180日)、水温30°Cの条件

- O₃: 発生装置による連続注入、オゾンセンサーにより5ppmに制御
- NaClO: 全塩素濃度15ppmに調製



ガルボンS-HBの浸漬1ヶ月毎の平均電位(n=3)

【試験片の腐食電位のまとめ】

- IAX-23ED: O₃の影響は大きく(-0.6V<、5months)、活性物質の電位にばらつきがある。
- IAX-23 α : O₃の影響は大きい(-0.6V<、1months)。
- ガルボンS-HB: O₃の影響は大きい腐食電位には達しない。O₃の電位にばらつきがある。
- O₃の暴露影響は全試験片にわたり大きい結果となった。

→ 高濃度オゾン(5ppm)が無機ジंक塗装へ影響を及ぼす懸念

調査研究の概要

■ 目的

- 無機ジンク(IZ)塗装システムのオゾンに対する防食性の調査
 - ✓ 無機ジンク塗装の防食機構に与える影響(耐オゾン性)

影響評価手法の構築

- 防食機構の解明
- オゾンの防食機構への影響評価

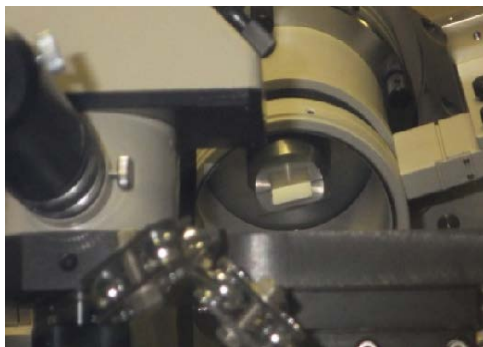
亜鉛電極 人工海水



オゾン暴露浸漬装置

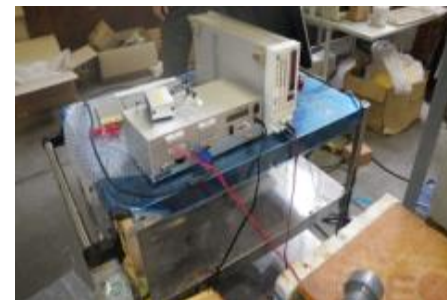
分析化学的手法の構築 電気化学的計測手法の構築

- 付着物採取、分析前処理および分析方法の検討
- 防食機構の解明



X線結晶構造解析(XRD)

- 腐食電流計測システムの構築(腐食電位の同時計測)
- 無塗装鋼板試験片
- 無機ジンク塗装鋼板試験片



腐食電流/電位計測装置

無塗装およびIZ塗装試験片のオゾン暴露試験



【ACMデータロガー】

- チャンネル数: 8
- 計測レンジ: 10mA(max)
- 無塗装鋼板および無機ジンク-無塗装鋼板試験片



【試験条件】

- ◆ 暴露期間: 7-10日間(人工海水)
- ◆ 試験片数: $n=3 \times$ 繰り返し2
- ◆ オゾン濃度 (ppm)

✓ Run-1 0(Control)

✓ Run-2 1

✓ Run-3 2

✓ Run-4 5

◆ 水温: 室温(23°C)

◆ 評価項目

✓ 腐食電位(マルチメーター)

✓ 腐食電流(ACMセンサー)

✓ 外観観察

【無塗装鋼板試験片】

- 亜鉛の重さ(短期で影響を評価する目的)
✓ 重さ0.03g、 $t=0.1\text{mm}$ 、 $\phi 7.5\text{mm}$ (44.17mm^2)
- 試験面の暴露面積: $95\text{mm} \times 65\text{mm}$

【IZ塗装試験片】

- ・試験面 IZ塗膜厚み: $25\mu\text{m}$ (1回塗り)
- ・裏面処理 エポキシ $300\mu\text{m}$ 、エッジシール、ウォーターライン処理(試験片上部から20mmの位置、幅35mmの位置)
- ・IZ塗装の塗膜抵抗が非常に小さい。
- ・IZ塗装鋼板-無塗装鋼板を1組とする試験片の構成で、腐食電流計測方法を構築できた。

(1) オゾンの電気防食への影響評価

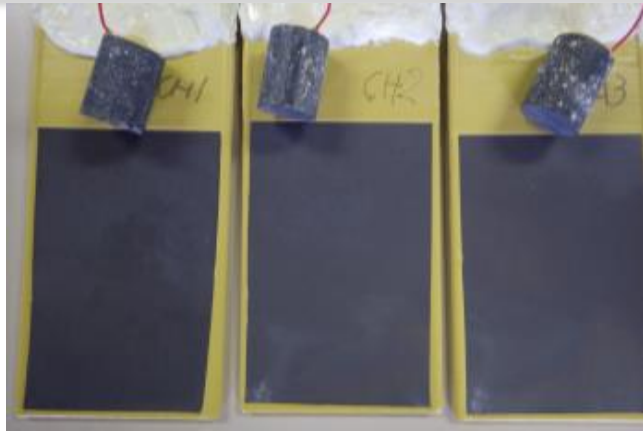


図1-1. オゾン暴露後の試験片の外観

【実験】

- 電極付無塗装鋼板 (n=3) での、対照区およびオゾン濃度5ppmでの暴露浸漬における、腐食電流および腐食電位を計測し、比較した。
- オゾンによる電気防食への影響評価

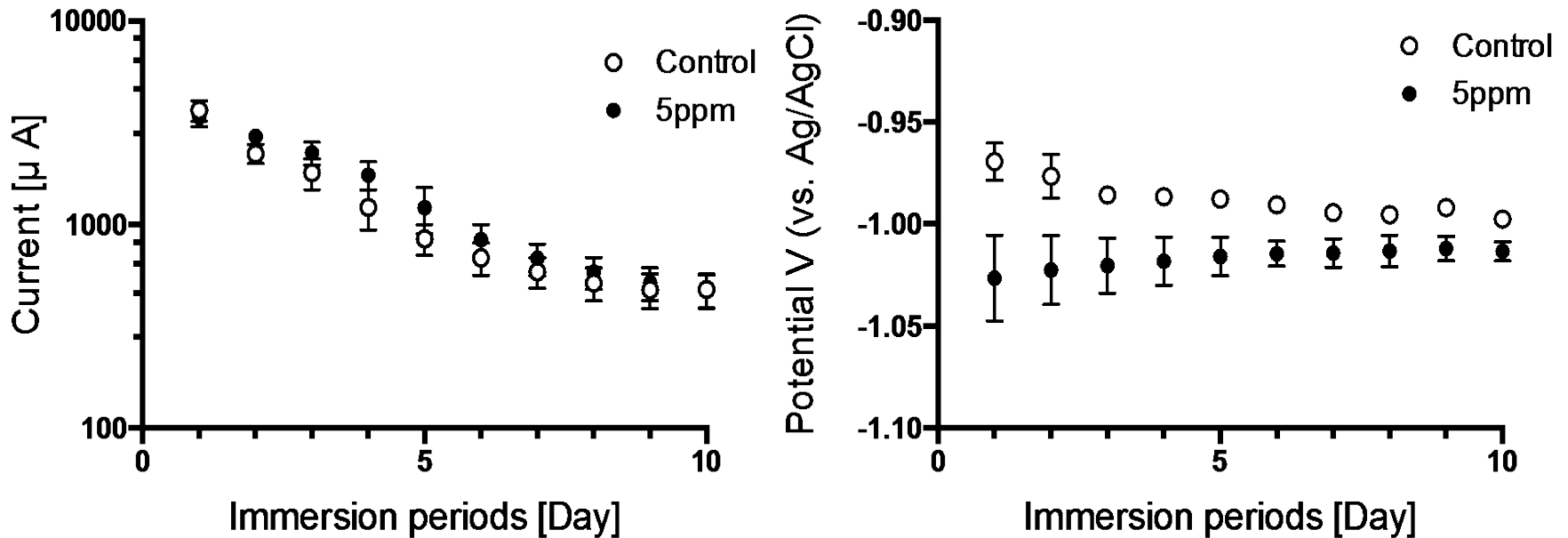


図1-2. 電極付無塗装試験片のパラメータのオゾン依存性

オゾンの有無に関わらず外観変化なく腐食電流量は同じ

(2) 防食メカニズムの解明

1. 付着物(試験片、電極)のX線結晶構造解析結果
2. 亜鉛防食機構の解明



図2-1. 試験片の付着物

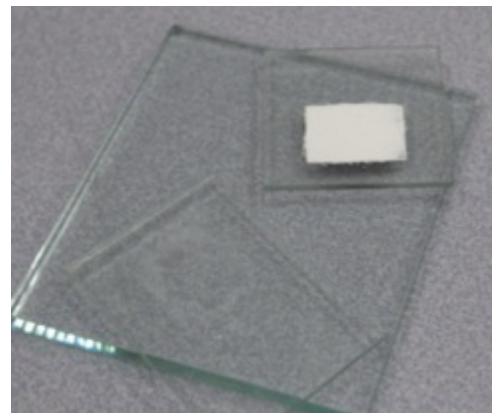


図2-2. 分析前処理後の試料粉末



図2-3. X線結晶構造解析装置の外観

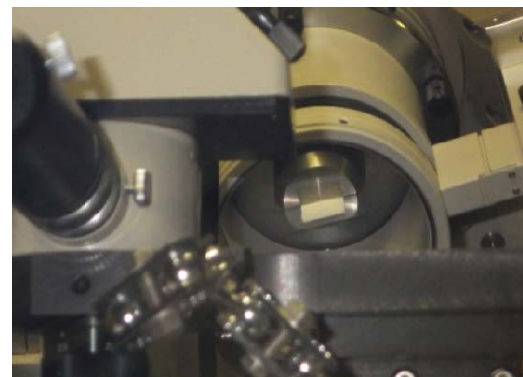
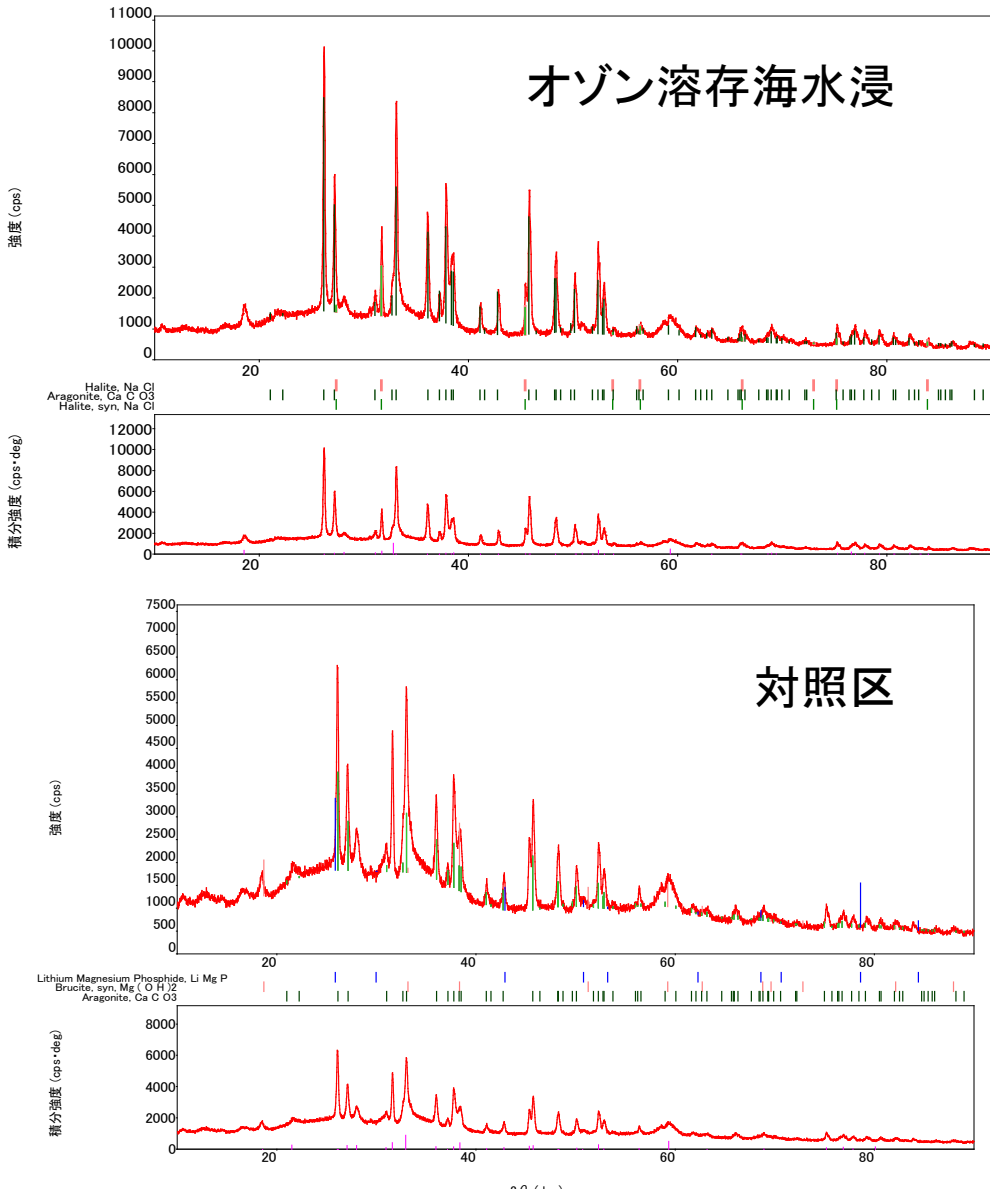


図2-4. 検出部に試料をセットした様子



【XRD分析結果】

- オゾンおよび対照区ともに検出された化学種: Zn、CaCO₃ (Aragonite)
- 対照区で検出された化学種: Mg(OH)₂ (Brucite)
- オゾンで検出された化学種: Mg(OH)₂ (Brucite) (但し対照区と比してピーク強度は小さい。)

図3. 試験片付着物のX線結晶構造解析結果

- オゾン暴露浸漬結果より、塗膜中の亜鉛の形態を明らかにした。
- 電着皮膜の形成オゾンに依らないが、塗膜内部では亜鉛単体での形態で存在している。
- 分析結果をまとめて、以下の防食機構を推測した。

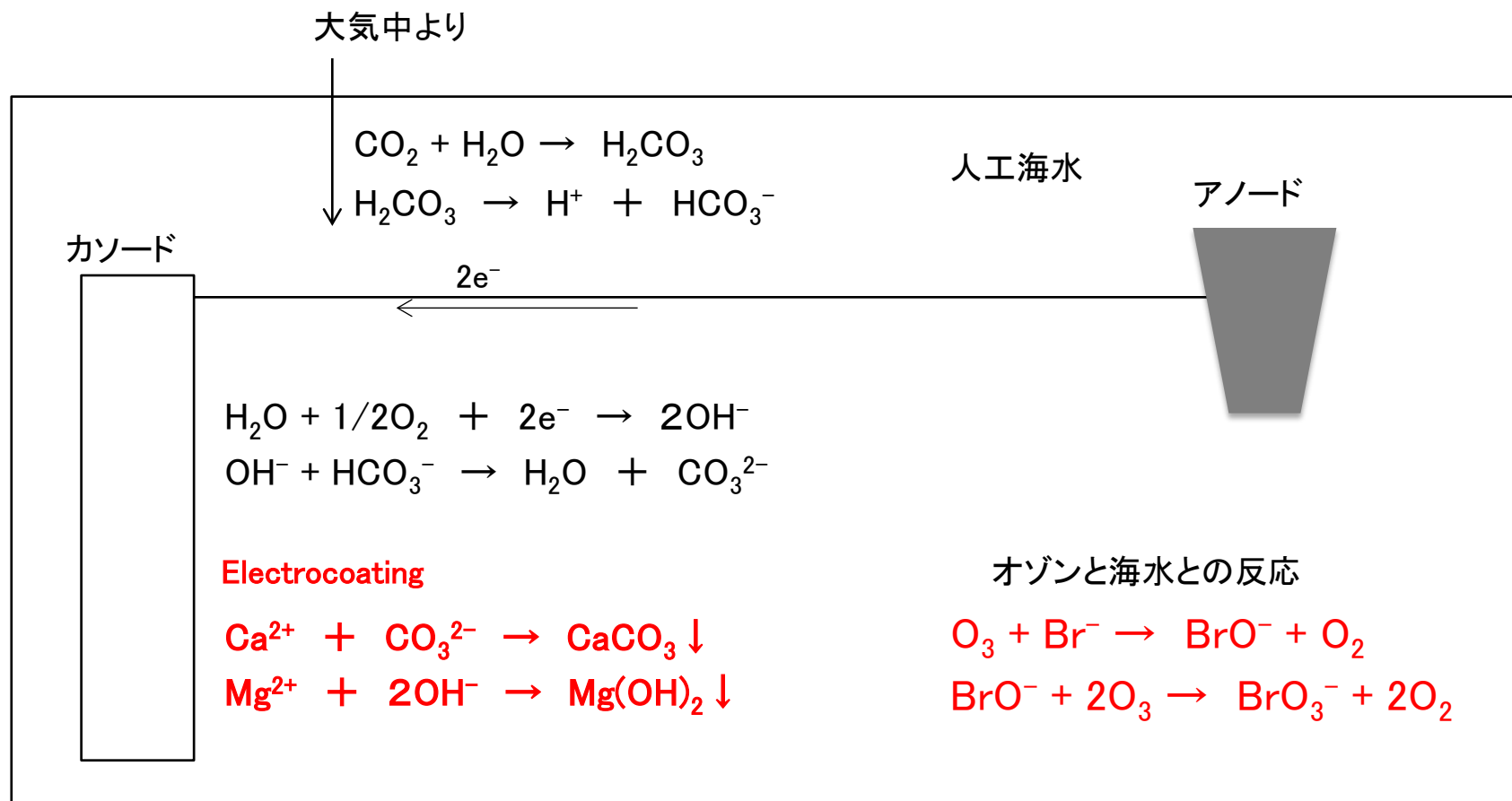
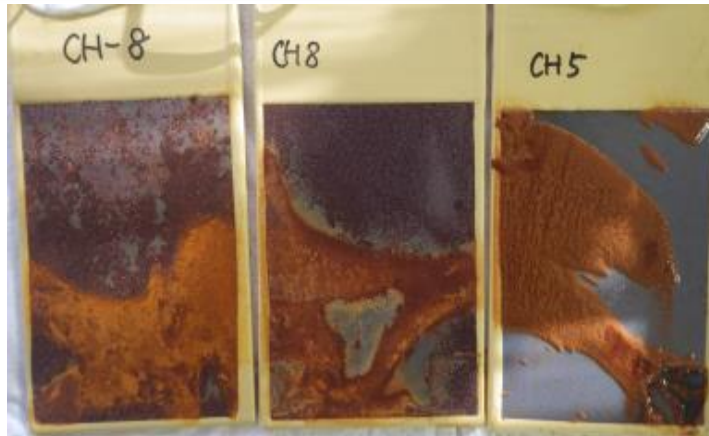


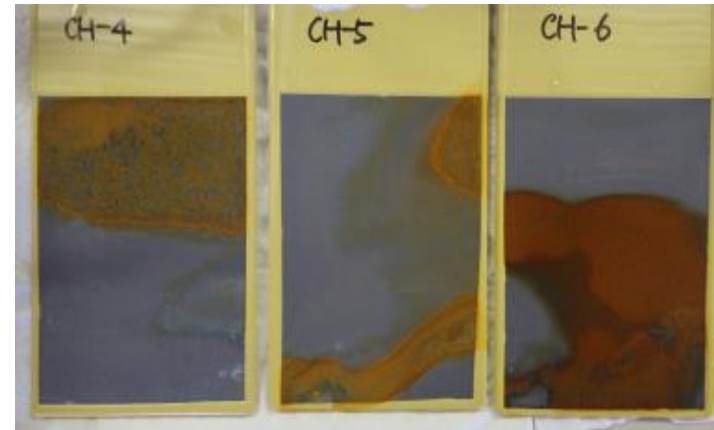
図4. オゾン暴露下での電気防食機構

電気化学的パラメータのオゾン濃度依存性

(1). 無塗装鋼板のオゾン暴露後の外観



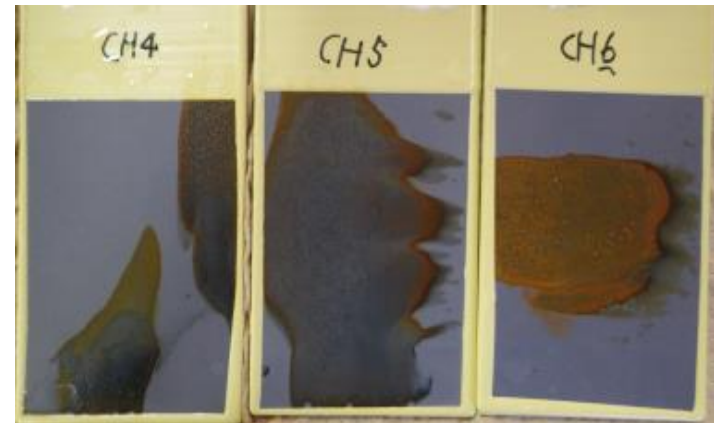
Control



1ppm



2ppm



5ppm

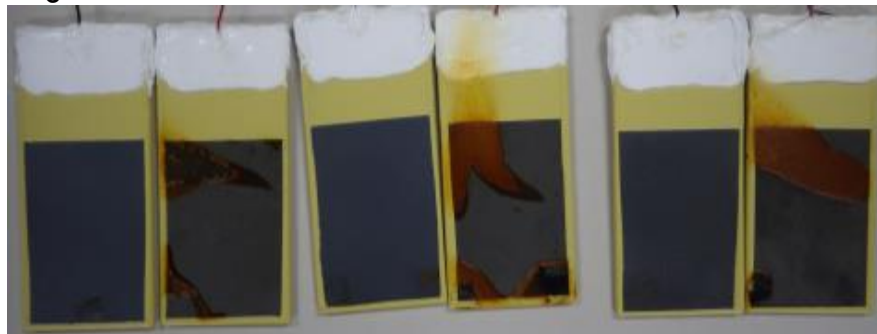
図5. 無塗装鋼板のオゾン暴露結果

【外観観察のまとめ】

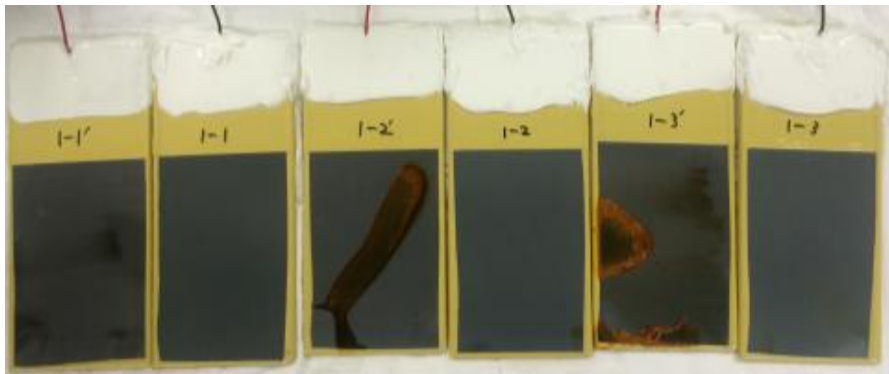
対照区の発錆面積が最大となり、2ppmで最小となった。

(2) IZ塗装鋼板のオゾン暴露後の外観

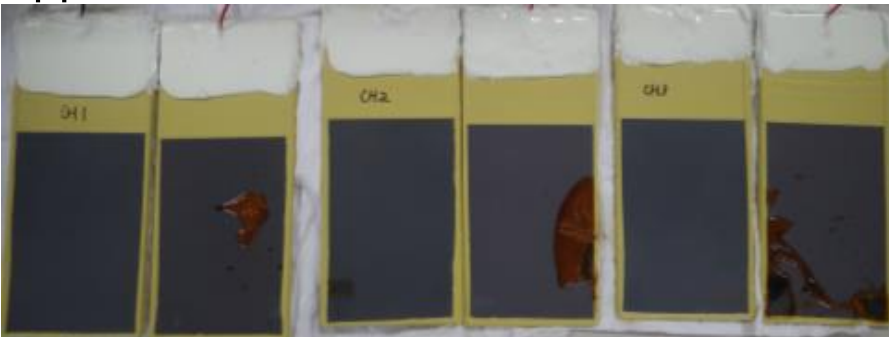
O₃ Conc[ppm] : Control(0ppm)



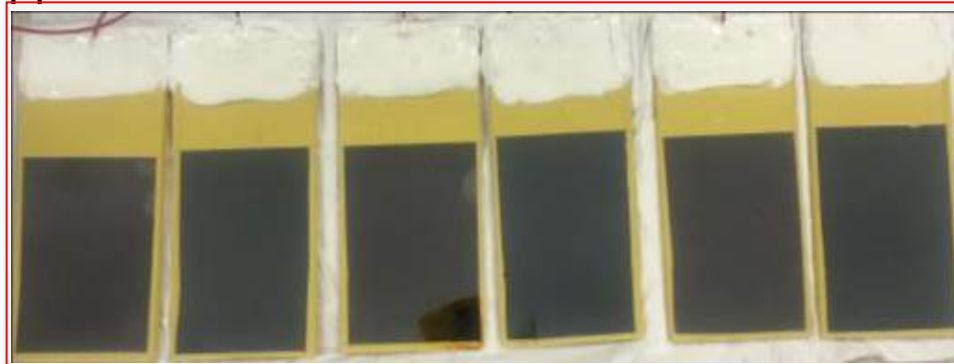
1ppm



5ppm



2ppm



腐食が小さい

図6. IZ塗装試験片-無塗装鋼板試験片のオゾン暴露後の外観

【外観観察のまとめ】

- 全試験で無塗装鋼板が発錆した。
- 5ppmでは、IZ塗装に点錆が発生した。
- 試験片の発錆は対照区で最大となり、2ppmで最小となった。

(3) 腐食電位・電流のオゾン濃度依存性

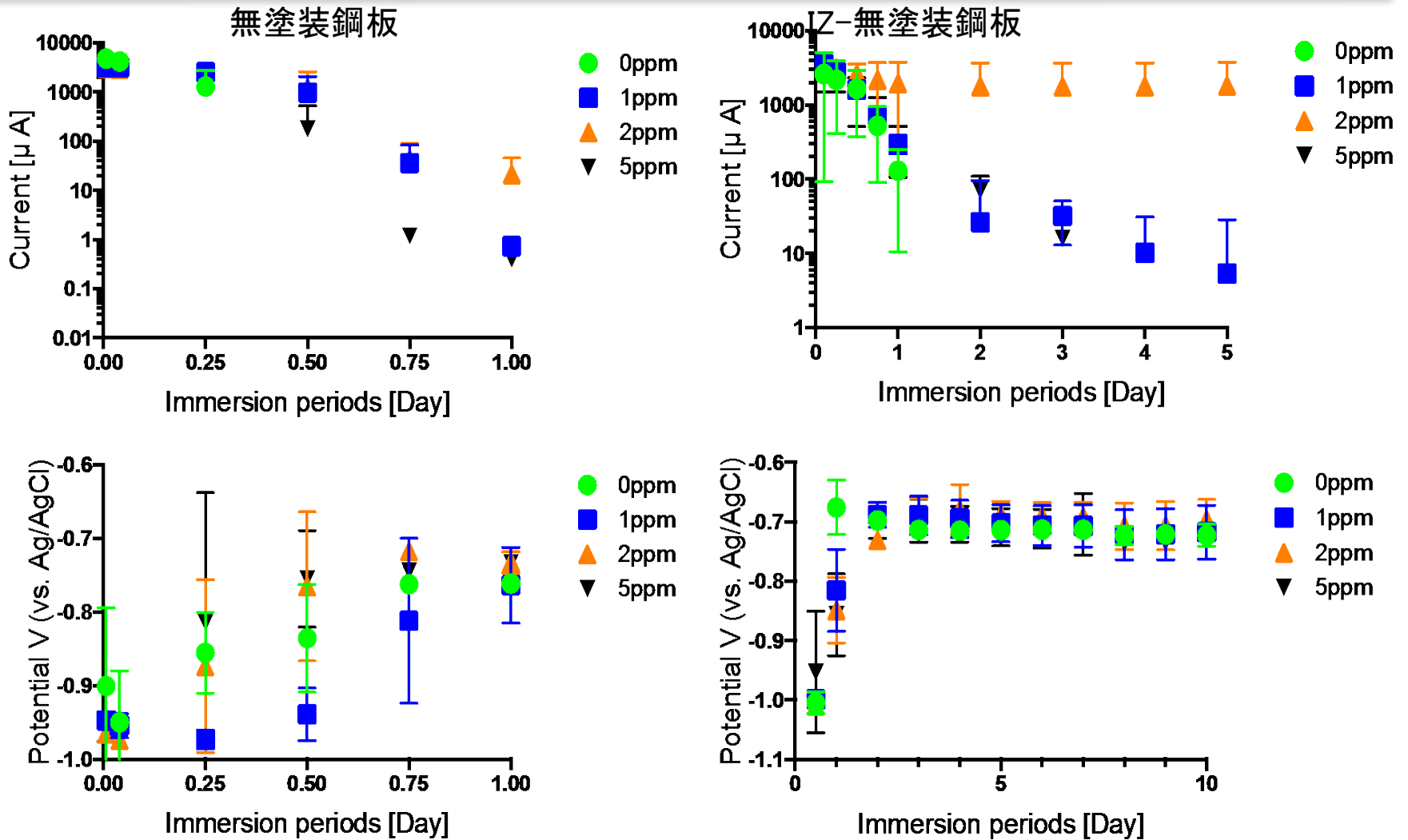
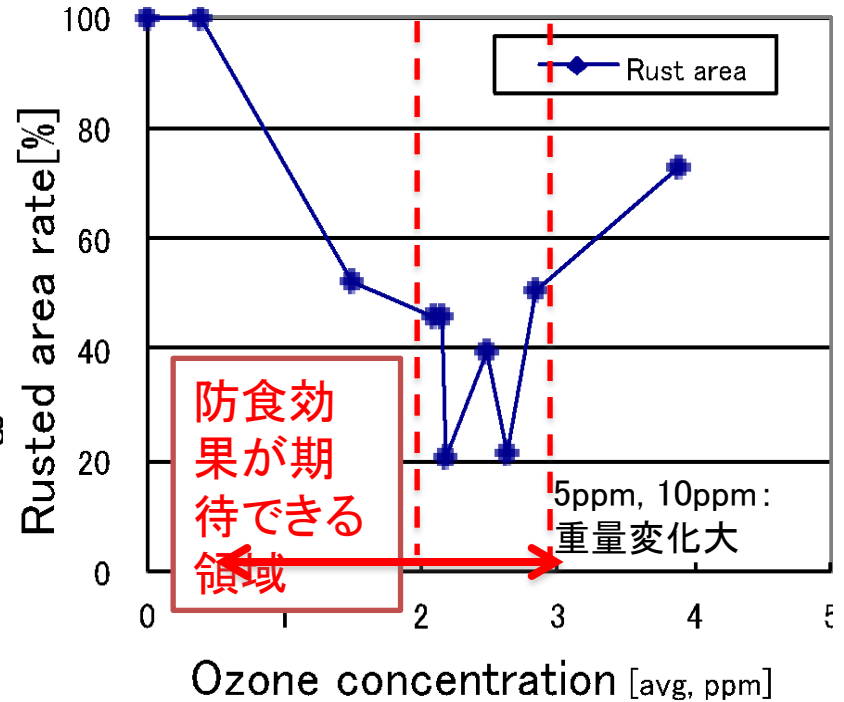
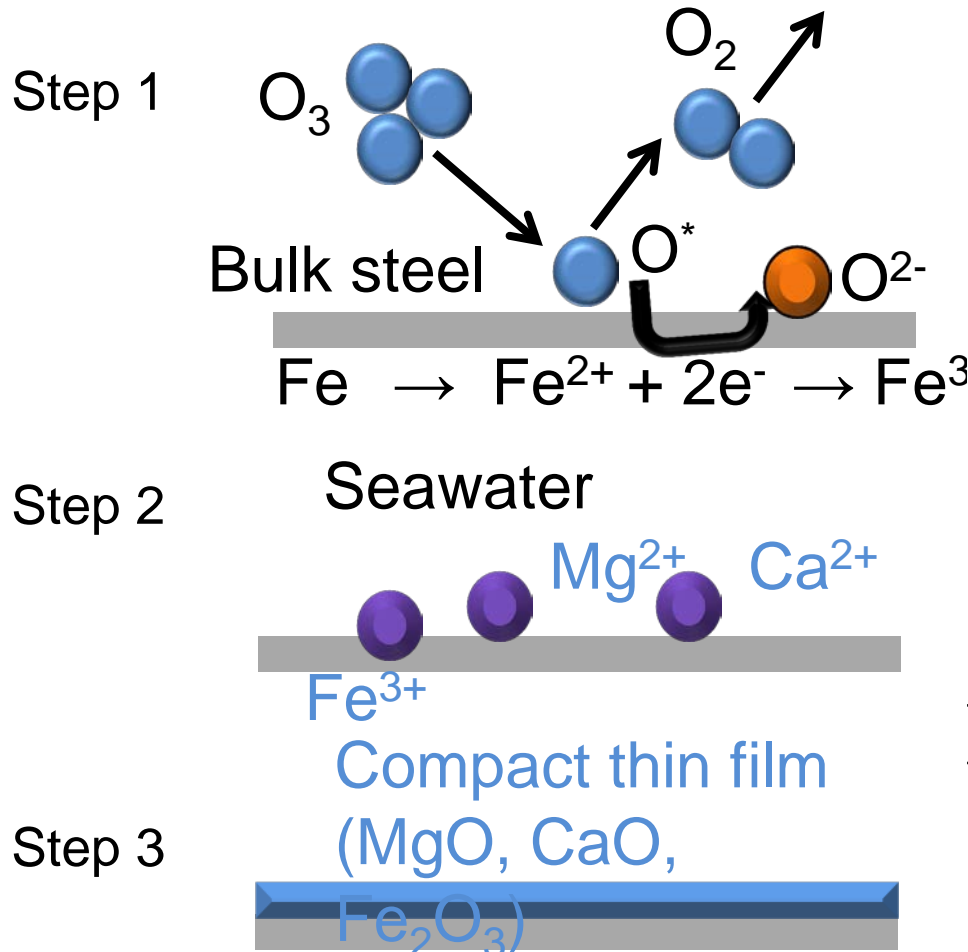


図7. 各実験系でのパラメータの経時変化 (n=3×2回繰り返し実験)

防食性能(強度、計測時間): オゾン低濃度領域 >> 対照区 (0ppm)

(4) オゾン存在下での防食機構について

- 電気防食機構と共に、オゾン防食効果(Corrosion Protective Effect)の酸化皮膜がオゾン依存性を有する。



cf: *Jour. Shipping and Ocean Engineering (in-press)* :

- オゾンの防食効果は、2-3ppmの濃度範囲で期待できる。
- 対照区の腐食が最も激しい。

Jour. Shipping and Ocean Engineering (in-press)

図8. オゾンによる防食効果のメカニズム

まとめ

1. 腐食電流および腐食電位の同時計測システムを構築し、オゾンの無機ジंक塗装システムへの影響を評価する手法を構築できた。
2. オゾン暴露環境では、電極による防食効果と共に、オゾン酸化皮膜形成による防食効果 (Corrosion protective effect) が発現することを見出した。
3. 既存BWMSのオゾン注入濃度より (Dosage: max, 2ppm, $t_{1/2}$: 数秒程度)、仮にバラストタンク内にオゾンが存在しても、その濃度は海水よりも防食効果が期待できる領域であり、IZ塗装系へのオゾン影響は小さい。
4. よってIZ塗装系の実用上の懸念はない。

本研究開発の成果（まとめ）

- 無機ジンク塗装システムに対して各種防食試験を行った結果、無機ジンク塗装システムはエポキシシステムと同等の防食性能を持つことが確かめられた。また、クラック等に対する防食性についてはエポキシシステム以上の性能を示すことも併せて確認した。
- 電位計測、PSPC試験、亜鉛溶出量計測、付着性計測からなる無機ジンク塗装システムの評価法を開発し、任意の目標耐用期間に対する性能評価ができるようになった。
- オゾンを用いたバラスト水処理システムは、無機ジンク塗装システムに与える影響が実用上問題ないことが判った。

無機ジンク塗装システムの 評価試験法の研究開発

PSPCのバラスタンクの代替防食システムとして無機ジンク塗装システムを対象に、その有用性について検討し、その有効性を確認し、認証のための試験法(案)を提案した。

ClassNK

